



Spectroscopie optique de nanotubes de carbone : complexes excitoniques et cavités plasmoniques

Léo Colombier

► To cite this version:

Léo Colombier. Spectroscopie optique de nanotubes de carbone : complexes excitoniques et cavités plasmoniques. Physique [physics]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20058 . tel-01347612

HAL Id: tel-01347612

<https://theses.hal.science/tel-01347612>

Submitted on 21 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université Montpellier II

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S***
Et de l'unité de recherche **UMR 5221**

Spécialité: **Physique**

Présentée par **Léo Colombier**

Spectroscopie optique de nanotubes de carbone : complexes excitoniques et cavités plasmoniques

Soutenue le 12 décembre 2014 devant le jury composé de :

Éric ANGLARET	Professeur	Président
Joël BELLESSA	Professeur	Rapporteur
Pierre GILLIOT	Directeur de recherche	Rapporteur
Angela VASANELLI	Professeur	Examineur
Jean-Jacques GREFFET	Professeur	Examineur
Emmanuel ROUSSEAU	Chargé de recherche	Co-Directeur de thèse
Guillaume CASSABOIS	Professeur	Directeur de thèse

Remerciements

Je suis honoré et heureux d'avoir défendu ma thèse devant le jury constitué de Éric Anglaret, Joel Belessa, Guillaume Cassabois, Pierre Gillot, Jean-Jacques Greffet, Emmanuel Rousseau et Angela Vasanelli. Merci en particulier à Joel Belessa et Pierre Gillot qui ont accepté d'être rapporteur de mon manuscrit.

Je remercie très sincèrement Guillaume Cassabois et Emmanuel Rousseau, mes deux chefs comme j'aimais les appeler. Vous avez accueilli cette étudiant de M2, qui avait quitté son île deux ans plus tôt avec le rêve de faire ce qu'il considérait être de la belle physique. Vous m'avez expliqué qu'il était possible de faire de la physique fondamentale faire autrement qu'en réfléchissant à l'origine du temps ou à l'unification des forces fondamentale de la physique. Il me semblait difficile à l'époque de mettre de côté ces questions qui ont brusqué mon adolescence sous les cocotiers et qui m'ont motivé durant ma scolarité. Pourtant, vous m'avez assuré de façon convaincante qu'il était possible de faire de jolies choses, avec une table optique, des miroirs, des vis, quelques brides mécaniques et des nanostructures semiconductrices, ici même à Montpellier, deux étages plus bas dans votre bâtiment. Aujourd'hui je ne regrette pas de vous avoir fait confiance, j'en suis même très heureux. J'ai découvert une physique très intéressante et des techniques expérimentales que j'ai pris plaisir à maîtriser. Et j'ai partagé mon temps avec vous. Deux très bons scientifiques. Deux personnes avec de belles valeurs. Vous m'avez toujours soutenu tout en m'offrant beaucoup de liberté. Vous m'avez également poussé autant que possible, en n'hésitant pas à vous montrer très exigeants lorsque je pouvais faire mieux. Je vous en suis très reconnaissant. Selon vous c'est simplement faire votre métier, mais il y a milles et une façon de pratiquer un métier, et la votre me semble belle. Merci.

Notre équipe s'est agrandie lors de la deuxième année de ma thèse, avec l'arrivée de Van Do Khanh pour une année de postdoc et de Laetitia Doyenette pour un poste de Maître de conférence. J'ai beaucoup apprécié votre compagnie. Merci Laetitia de nous avoir apporté une collaboration avec Emmanuel Lhuillier (ESPCI), ce qui m'a permis de me pencher sur la physique des nanocristaux PbS.

Merci à Fabien Violla (LPA), Jean-Sébastien Lauret (LPQM) et Christophe Voisin (LPA), avec qui nous avons collaboré lors de la recherche du biexciton dans les nanotubes de carbone. Ce fut un plaisir, de venir visiter vos salles d'expériences à Paris et de faire quelques mesures indispensables sur vos manips. De plus, votre équipe et vos collègues de l'ENS étiez le public du premier «séminaire» que j'ai donné, c'était une première expérience très intéressante pour moi, que je n'oublierai pas.

Merci à Éric Anglaret, Christophe Blanc, Nicolas Izard (IEF) et Vincent Jourdain

pour nous avoir aiguillé sur la façon de fabriquer des échantillons de nanotube. Les solutions de nanotubes que vous nous avez fourni ont permis de franchir un pas déterminant dans l'avancement de nos recherches sur le couplage nanotube-antenne. Nous avons passé de nombreux mois à insister sur des échantillons non adaptés, en mettant en cause notre expérience de micro-photoluminescence. Les résultats positifs que nous avons finalement obtenu, l'ont été grâce à vos échantillons. Ainsi se joignent à mes sincères remerciements, un respect pour votre maîtrise des préparations de solutions de nanotubes de carbone.

Merci à Yann Almadori et Laurent Alvarez, avec qui nous avons travaillé quelques semaines sur une petite expérience de photoluminescence à deux faisceaux, monté sur notre table optique. Vous m'avez donné la possibilité de m'intéresser à des nanotubes associés à des molécules colorantes. Ce furent de bons moments !

Tout ce que nous avons réalisé dans nos salles de manips, n'aurait pas été possible sans Christian L'Hénoret, Sébastien Rousseau et Pierre Valvin. Entre la transformation de deux anciens bureaux en nos salles d'expériences, la fabrication de pièces mécaniques sur mesures, les solutions aux problèmes mécaniques et optiques, les simulations et les croquis optiques, et tant d'autres choses, j'ai beaucoup appris de vous trois. Et au delà de l'aspect apprentissage, c'était toujours très sympa de passer du temps ensemble, j'ai beaucoup rigolé en votre compagnie !

Je remercie également tout ceux que j'ai côtoyé au département SMC, en particulier au deuxième étage du bâtiment 21, vous êtes trop nombreux pour que je cite tout le monde... Beaucoup d'entre vous vont me manquer. C'était très agréable de partager ces couloirs et d'échanger sur un plan personnel avec vous. L'ambiance a toujours été joyeuse et blagueuse autour de moi, et ça a beaucoup joué à mon bien être au laboratoire. De plus, nombre d'entre vous m'ont filé des coups de mains spontanés à propos de matériel ou de logistique, c'est vraiment sympathique de pouvoir compter sur ceux autour de soi.

Je souhaite tout de même remercier explicitement Brahim Guizal d'une part pour le temps qu'il m'a accordé, sur plusieurs mois, afin de m'expliquer des techniques de simulation numérique, et d'autre part pour m'avoir donné la possibilité d'utiliser de grosses machines de calcul numérique appartenant à son équipe. Également, merci explicitement à Christelle Ève (chevalière d'honneur tout de même) qui s'est occupée des déplacements des membres du jury de ma thèse et de mes déplacements en conférences ou en écoles d'été.

J'adresse mes remerciements à Leszek Konczewicz, Éric Josselin, Laurent Alvarez et Thierry Taliercio, avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à participer aux enseignements donnés aux étudiants de licence.

Dans le même esprit, merci à Lola Falletti et Pablo Montalvo avec qui nous avons organisé les séminaires inter-doctorants et inter-labo.

Merci également à Géraldine Huth, Mathieu Kint et Yoan Robin. Il fut très agréable d'organiser avec vous la journée des doctorants du laboratoire Charles Coulomb.

Merci Adoration Gabillard. Tu as pris de nombreuses fois les choses en main pour trouver des solutions ou aider des étudiants dans leurs problèmes au sein du laboratoire. Ton investissement humain me fait chaud au cœur. Merci pour tous ces chocolats et cette jolie plante verte que tu m'as donné ! Je te souhaite pleins de bonnes choses.

Merci Julien Sellès, Rereao Hahe, Daniel Rosales, Stefano Magni, Riccardo Messina et Pablo Montalvo. Que dire si ce n'est que vous avez fait du labo un lieu d'amitié.

Merci Julien pour les bons moments en manip et toutes les fois où tu m'as filé un coup de main. Merci également pour tous tes chocolats de fin de repas! Si on se débrouille bien, on pourra être collègue à nouveau un jour!

Merci Rereao d'avoir apporté un peu du vent des îles dans mon quotidien académique, et merci pour les chocolats de fin de repas également. Je suis sûr que tu t'épanouiras dans tes projets, tu fais bien d'écouter tes intuitions. Vive le marié!

Merci Daniel pour toutes ces discussions culturelles. Merci également pour ces nombreux moments de détente hors du temps lorsqu'on t'attendait pour partir manger (je ne pouvais pas manquer l'occasion de graver cela noir sur blanc hehehe). Bonne rédaction!

Merci Stefano d'avoir partagé ton grand cœur avec moi! Tu es de ces paradoxes, qui sont aussi grand et fort que bon et doux. Ce fut un plaisir de passer du temps avec toi. Je suis content d'avoir appris à faire un vrai risoto aux cèpes. Par contre, tu me dois toujours une pinte!

Merci Riccardo pour tout ce qu'on a partagé. En plus de ton amitié sincère, tu m'as beaucoup soutenu dans des moments difficiles, ça m'a fait grand bien. Merci pour tes mini-concerts privés, quel virtuose tu es. Merci pour les cours de pâtisserie et les bons repas que tu nous as préparé, quel virtuose tu es dans ce domaine également. Je te souhaite tout le bonheur du monde.

Merci Pablo, tu es un des premiers qui m'ait ouvert les bras à mon arrivée en France. L'amitié qui en a découlé représente parmi les plus belles choses qui m'entourent aujourd'hui. Tu fais depuis un moment partie intégrante de La Bande, alors réfère toi donc au paragraphe suivant...

Merci à La Bande. Autant la partie qui a émigré de Kanaky vers la Frônçe, que les zoreilles qui se sont convertis. Je ne vais pas m'étendre ici puisque chacun d'entre vous mériterait un livre, non pas de remerciements, mais d'amour. J'ai appris de ma chère cousine (qui a une culture extrêmement élevée) que j'ai une vision tribale de la famille. Vous êtes ma tribu, ma famille!

Merci Ekaterina pour tout ce que nous avons partagé. Entre ton soutien et tes conseils lors de la conférence au Nouveau-Mexique et à l'école d'été aux Houches, ainsi que les milles histoires que tu m'as conté à Montpellier ou lors de voyages découvertes en Bulgarie (entre autre), je suis très heureux d'avoir passé tout ce temps à tes côtés.

Merci à mes parents qui m'ont tout donné pour que je réussisse. Merci à ma famille de Calédonie, la distance géographique n'a diminué aucun sentiment. Merci à ma famille de Lozanne, qui s'est battue cette dernière année. Vous avez été là quand je ne pouvais l'être, trop occupé à finir ma thèse, et vous êtes encore là maintenant que ce combat s'est conclu par une triste issue. Un immense merci.

Merci Laure, tu m'as apporté énormément d'air frais et de sérénité, surtout durant ma rédaction. Tu as également été une championne lors de la préparation du pot de thèse, on m'a dit qu'on aurait cru à l'oeuvre d'un traiteur! Merci pour tout. Partons maintenant ensemble à l'aventure post-doctorale! Le monde est à nous (et aux autres un peu, tout de même)!

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	11
1 Nanotube de carbone	15
1.1 Nanotube de carbone : bases	15
1.1.1 Structure cristalline	15
1.1.2 Structure de bande	18
1.1.3 Propriétés optiques dans la vision à une particule	25
1.1.4 Déformation trigonale	28
1.1.5 Interaction électron-trou et excitons	30
1.1.6 Structure fine excitonique et règle de sélection de la recombinaison radiative de l'exciton	34
1.2 Dynamique de recombinaison de l'exciton	36
1.2.1 Rendement radiatif faible	37
1.2.2 Excitons noirs	40
1.2.3 Sensibilité au désordre interne et environnemental	43
1.2.4 Interaction exciton-phonon 1D	51
1.2.5 Interaction exciton-exciton	55
1.3 De la stabilité des complexes excitoniques	58
1.3.1 Généralités.	58
1.3.2 Complexes excitoniques dans les nanostructures semiconductrices 1D	61
2 Biexciton	67
2.1 Principe de la spectroscopie optique non-linéaire	67
2.1.1 Optique quantique et réponse linéaire	68
2.1.2 Du domaine temporel au domaine spectral : l'absorption	70
2.1.3 Saturation d'absorption d'un système à deux niveaux	71
2.1.4 Origine des non-linéarités dans le cas des excitons	74
2.1.5 Transmission différentielle normalisée et photoblanchiment de l'exciton	76
2.1.6 Absorption induite et biexciton	78
2.2 Dispositif expérimental	79
2.2.1 Échantillon	79
2.2.2 Table optique et dispositif expérimental	80

2.3	Résultats expérimentaux	86
2.3.1	Configurations expérimentales pour accéder au photoblanchiment et à l'absorption induite.	87
2.3.2	Caractérisation optique de l'échantillon	87
2.3.3	Spectres expérimentaux pompe-sonde	89
2.3.4	Étude en température	94
2.3.5	Étude en fonction de la puissance de pompage	97
2.3.6	Conclusion	98
2.3.7	Perturbation résonante du spectre du biexciton en configuration double-pompe	98
2.4	Modèle théorique et simulation du signal non-linéaire	104
2.4.1	Modèle du $\chi^{(3)}$ et doubles diagrammes de Feynman	105
2.4.2	Intégration du profil de Fano	111
2.4.3	Simulation de la distribution inhomogène de nanotube	116
2.4.4	Termes phénoménologiques	116
2.4.5	Espace des paramètres et limites du modèle	117
2.4.6	Confrontation modèle - expériences, résultats.	121
2.5	Dynamique de recombinaison du biexciton	126
2.5.1	Densité d'état jointe ρ du continuum des paires $e - h$ libres	127
2.5.2	Éléments de matrice dipolaires	128
2.5.3	Taux d'annihilation du biexciton	132
2.5.4	Discussion	133
3	Antennes Plasmoniques	135
3.1	Introduction aux antennes plasmoniques	136
3.2	Ondes de surface et plasmon polariton de surface (SPP)	140
3.2.1	Relation de dispersion	140
3.2.2	Longueurs caractéristiques	145
3.2.3	Couplage entre champ proche et champ lointain pour une interface étendue	146
3.3	Antennes plasmoniques sub-micrométriques : des cavités à ondes de surface	148
3.3.1	Des modes confinés aux ondes de surface localisées	148
3.3.2	Diagramme d'émission et polarisation du rayonnement	150
3.4	Contrôle de l'émission spontanée	152
3.4.1	Cavité diélectrique et facteur de Purcell	153
3.4.2	Cavité plasmonique	154
3.4.3	Densité locale d'états et ondes de surfaces	158
3.5	État de l'art du couplage entre nanotubes et antennes plasmoniques	162
3.5.1	Exemples d'exaltation de la photoluminescence du nanotube de carbone	162
3.5.2	Anisotropie du couplage	166
3.5.3	Rupture des règles de sélections dipolaires	167
3.5.4	Conclusion	168
3.6	Fabrication et caractérisation des antennes plasmoniques par spectroscopie en champ sombre	169

3.6.1	Description générale des antennes plasmoniques étudiées . . .	169
3.6.2	Spectroscopie en champ sombre	171
3.6.3	Mesures expérimentales	175
3.7	Expérience de micro-photoluminescence	181
3.7.1	Dispositif expérimental	182
3.7.2	Comparaison entre imagerie visible, carte de photolumines- cence et réflectivité	186
3.7.3	Spectroscopie de nanotubes de carbone uniques	189
3.8	Etude expérimentale du système nanotube-antenne	199
3.8.1	Étude d'une couche de nanotubes déposée sur un champ d'an- tennes	200
3.8.2	Étude de nanotubes associés à des antennes commerciales . . .	201
3.8.3	Conclusion	205
Conclusion et perspectives		207
Bibliographie		225
A Spectroscopie de nanocristaux PbS		227
B Spectroscopie d'un nanofils unique d'InP		229
C Interaction émetteur-antenne dans le formalisme de Green		233
C.1	Propagation du champ dans un milieu non-homogène	234
C.2	Densité locale d'état	241
C.3	Modification de l'émission spontanée	242
		245

Introduction

Les nano-technologies - qui manipulent la matière à l'échelle atomique - sont depuis quelques dizaines d'années à un tournant de leur histoire, où les développements réalisés en laboratoires atteignent le grand public. On peut mentionner, par exemple, l'insertion de nanoparticules d'argent dans les emballages plastiques pour réduire la prolifération des bactéries sur les produits alimentaires (en particulier la viande) dans les super-marchés. Ou encore, l'utilisation de nano-boîtes pour la délivrance des produits actifs lors de chimiothérapies, afin de réduire considérablement les effets secondaires des traitements.

Chaque domaine des nano-technologies a un potentiel à développer, comme par exemple celui des nanostructures carbonées. En témoignent le prix Nobel de chimie de 1996 dédié aux fullerènes (structure carbonée quasi-0D) et celui de physique de 2010 qui a récompensé la découverte du graphène (couche mono-atomique 2D de carbone). La découverte des nanotubes de carbone n'a quant à elle, pour le moment, pas été distinguée de la sorte. Cependant des applications récentes à base de nanotubes de carbone, telles qu'un film transparent et conducteur [1], ou une batterie flexible (brevet US20140199578 A1), ont un potentiel d'application énorme. À titre d'exemple, ces deux matériaux combinés pourraient révolutionner l'industrie des appareils ultra-fins à écran tactile. Il ne fait pas de doute que cette structure carbonée quasi-1D se distinguera par le futur.

Un nanotube de carbone mono-paroi est une nano-structure cylindrique formée d'une mono-couche d'atomes de carbone en nid d'abeilles. Il peut être décrit comme le résultat de l'enroulement d'une feuille de graphène (un plan mono-atomique de carbone). L'arrangement du raccord des cycles carbonés, qui forment le joint entre les deux extrémités de la feuille enroulée, définit une chiralité de nanotube. Les variations de chiralités influent sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, leur conférant un caractère métallique ou semiconducteur [2].

La découverte des nanotubes de carbone par Iijima en 1991 [3] a ouvert un champ de recherche qui croît exponentiellement depuis lors. En effet, le nombre de publications par an concernant cette nanostructure est passé de 10^3 en l'an 2000 à 10^4 en 2008 [4].

L'intérêt particulier porté aux nanotubes de carbone est le reflet de leurs propriétés physiques variées et intéressantes, tant sur des aspects optiques - réponse spectrale très structurée dépendante du diamètre d des nanotubes et qui parcourt le domaine visible ($d \sim 0.5 - 0.8$ nm), proche infra-rouge ($d \sim 1 - 2$ nm), et infra-rouge pour des diamètres supérieurs à 3 nm - que mécaniques - module d'Young extrêmement grand approchant les 100 Gpa et parmi les plus grands des matériaux connus, conductivité thermique de 3500 W/m/K supérieure à celle du diamant - ou encore

électroniques - densité de courant supportée très grande (10^9 A.cm^{-2}), transport balistique des électrons.

La combinaison de ces propriétés résulte en une pléthore d'applications des nanotubes de carbone dans des domaines des plus variés : de l'industrie des matériaux (matériaux composites très résistants) à la médecine (mécanisme de délivrance bio-compatible), de l'électronique (transistor, électronique en film fin) à l'énergétique (batterie, cellule solaire) et des télécommunications par fibre optique (source émettant à $1.3 \mu\text{m}$ et $1.55 \mu\text{m}$). On note également son potentiel d'application dans le domaine de la nano-photonique intégrée (source de photons uniques).

Les nanotubes de carbone sont également intéressants du point de vue de la physique fondamentale, par son caractère hybride organique-inorganique [5] et quasi-unidimensionnel (q1D). L'étude des propriétés de systèmes q1D est motivée, en partie, par l'augmentation des interactions coulombiennes entre charges. Celles-ci conduisent à l'augmentation de l'énergie de liaison entre deux charges opposées. Cette énergie de liaison peut être plus grande de deux ordres de grandeur dans un système q1D par rapport aux systèmes de plus haute dimension. Il en résulte une grande stabilité des états liés, en particulier en regard de l'agitation thermique.

Il reste néanmoins de nombreux progrès à faire concernant la maîtrise des propriétés des nanotubes de carbone. D'une part, les techniques de croissance permettent difficilement de sélectionner l'arrangement précis des cycles d'un nanotube de façon à obtenir à coup sûr une chiralité unique. D'autre part, la sensibilité des porteurs de charge des nanotubes à leur environnement physico-chimique, rend difficile l'observation des propriétés opto-électroniques intrinsèques des nanotubes. En effet, la couche mono-atomique de carbone dont sont formés les nanotubes, est en interaction (mécanique et électromagnétique) directe avec l'environnement. Cette forte interaction est, par exemple, responsable du faible rendement quantique de photoluminescence de cette nanostructure. L'isolement des nanotubes de carbone de leur environnement s'est avéré être une des conditions principales de l'observation de photoluminescence (première observation datant de 2002 [6], soit 11 ans après la découverte des nanotubes de carbone.).

Au cours de cette thèse, nous avons porté notre intérêt à la fois sur un aspect fondamental de la physique des nanotubes de carbone en tant que système q1D, c'est-à-dire la stabilité des complexes excitoniques, mais également sur un aspect potentiellement applicatif : le contrôle de l'environnement électromagnétique des nanotubes de carbone dans le but d'exalter son émission. Les télécommunications par fibre optique, dans le domaine des longueurs d'ondes $1.3 \mu\text{m}$ et $1.55 \mu\text{m}$, activent nos recherches et motivent notre intérêt autour des chiralités de nanotube émettant à ces longueurs d'ondes. Ces deux axes de recherche ont également pour objectif commun d'apporter une meilleure compréhension de la dynamique de recombinaison des excitations élémentaires des nanotubes de carbone.

Concernant les complexes excitoniques, un débat théorique initié en 2007 [7, 8, 9, 10] et dont les arguments portaient en faveur de la stabilité de ces complexes dans les nanotubes de carbone, a fourni aux expérimentateurs des informations sur les échelles d'énergies auxquelles les observer. La découverte du trion - un état lié entre une paire électron-trou et un porteur de charge supplémentaire - en 2011 [11, 12],

avec une énergie de liaison d'environ 130-150 meV a apporté un premier élément expérimental au débat. Le biexciton - un état lié entre deux paires électron-trou - dont la découverte dans les autres nanostructures semi-conductrices a souvent été associée à la découverte du trion, est quant à lui resté inobservé dans les nanotubes de carbone. Nos travaux ont permis de le mettre en évidence [13].

La suite des travaux de cette thèse est concentrée sur le contrôle de l'émission des nanotubes de carbone. Ceci dans le but de palier au faible rendement radiatif des nanotubes de carbone. Les dix années qui ont été nécessaires à l'amélioration des techniques de fabrication et à l'isolement des nanotubes de carbone, afin de permettre une première estimation de son rendement radiatif (inférieur à 10^{-3}), sont témoins de la difficulté d'observer son émission. En effet, le rendement quantique de photoluminescence des nanotubes de carbone est trop faible pour utiliser ces émetteurs sans prendre d'importantes précautions. Bien que l'isolement des nanotubes conduise à une augmentation de leur photoluminescence, cette voie consiste uniquement au contrôle de l'environnement chimique des nanotubes. Nous avons considéré franchir un pas supplémentaire dans le contrôle de l'environnement des nanotubes. En effet, la stratégie qui nous intéresse est complémentaire de l'isolement chimique. Elle consiste à contrôler, en sus, l'environnement électromagnétique directe des nanotubes, et à structurer son diagramme d'émission.

L'utilisation de cavités électromagnétiques pour augmenter le rendement radiatif d'émetteurs date des années 80 et repose sur l'effet prédit par Purcell en 1946 [14]. L'effet Purcell consiste en l'exaltation de l'émission spontanée d'un émetteur par son couplage à un résonateur électromagnétique. La première observation expérimentale de cet effet a été réalisée par le couplage d'un atome de Rydberg à une cavité diélectrique [15]. Notons que l'utilisation de ce genre de cavités électromagnétiques a été liée à un prix Nobel de physique pour leur rôle dans la manipulation d'objets quantiques individuels : celui de S. Haroche en 2012. La première expérience à l'état solide a été réalisée en 1998 seulement, et concerne des ensembles de boîtes quantiques insérées dans un micropilier GaAs/AlAs [16].

Nous avons concentré nos travaux sur la possibilité de coupler des nanotubes de carbone à des antennes plasmoniques. Ces nano-antennes métalliques sont au domaine du visible et du proche infra-rouge ce que sont les antennes macroscopiques au domaine des radio-fréquences. Bien que les pertes ohmiques dans le métal soient plus importantes dans le domaine des télécommunications par fibre optique que dans le domaine radio, les antennes plasmoniques représentent une solution réelle au faible rendement radiatif des nanotubes *via* leurs propriétés de cavités électromagnétiques. En effet, les antennes plasmoniques couplent le bénéfice des cavités, qui est l'exaltation de l'émission spontanée d'un émetteur, à l'émission directionnelle des antennes. Remarquons qu'en travaillant l'environnement des nanotubes de carbone de sorte que leurs propriétés optiques soient exaltées, l'accès à leurs propriétés est réduit. Le système étudié est alors le système couplé nanotube-antenne. La réalisation d'un tel système composite, dont les propriétés peuvent dépasser celles des objets individuels, implique de considérer comme une richesse la forte interaction des nanotubes avec leur environnement électromagnétique et chimique.

Le chapitre 1 de ce manuscrit décrit les nanotubes de carbone et pose les bases

de la compréhension des travaux réalisés dans cette thèse. Dans un premier temps, nous décrirons d'une façon générale les propriétés structurales, électroniques et optiques des nanotubes de carbone. Dans un second temps, nous discuterons de la dynamique de recombinaison de l'exciton et de son influence sur le rendement radiatif des nanotubes. Enfin, nous introduirons les propriétés générales des complexes excitoniques que sont le trion et le biexciton, d'abord dans les puits quantiques et les boîtes quantiques, puis dans les nanotubes de carbone.

Le chapitre 2 présente les expériences de spectroscopie optique non-linéaire à température cryogénique, qui nous ont permis de mettre en évidence le biexciton dans les nanotubes de carbone (par un effet d'absorption induite). Tout d'abord, nous introduirons la technique de spectroscopie par saturation d'absorption et le principe de mesure. Nous verrons en particulier comment le biexciton peut être observé par un effet d'absorption induite. Ensuite, l'ensemble du dispositif expérimental sera décrit. Nous en viendrons à l'étude par spectroscopie pompe-sonde des nanotubes de carbone. Nous présenterons en particulier une configuration originale à trois faisceaux permettant d'étudier davantage le biexciton. Par la suite sera présenté le modèle théorique permettant une interprétation qualitative du profil de Fano du biexciton. La construction du modèle de la susceptibilité non-linéaire du $\chi(3)$ sera détaillée, avant de discuter de l'ajustement du profil de raie expérimental. Enfin, à l'aide de la valeur ajustée du paramètre de Fano, qui caractérise l'asymétrie du profil, nous donnerons la première estimation de la dynamique de recombinaison du biexciton dans les nanotubes de carbone.

Le chapitre 3 porte sur le couplage des nanotubes de carbone à des antennes plasmoniques. Dans une première partie, après avoir introduit la physique des antennes plasmoniques, nous présentons l'état actuel des connaissances en matière de couplage des nanotubes de carbone aux antennes plasmoniques. Ensuite sera décrit le dispositif expérimental réalisé *ex nihilo* : un dispositif de micro-photoluminescence et un dispositif de spectroscopie en champ sombre. Ces deux montages expérimentaux ont pour but la caractérisation indépendante des deux systèmes que sont les nanotubes de carbone et les antennes plasmoniques. Nous concluons sur les résultats préliminaires de nos études sur le couplage des nanotubes de carbone aux antennes plasmoniques. Ceux-ci ont montré, en particulier, une corrélation entre la présence d'antennes plasmoniques et l'observation d'un signal de luminescence, dont le spectre est modifiée par rapport à celui des nanotubes seuls.

Chapitre 1

Nanotube de carbone

Ce chapitre est dédié à introduire les propriétés opto-électroniques du nanotube de carbone.

Nous nous intéresserons dans une première partie aux propriétés intrinsèques du nanotube de carbone : ses propriétés structurales et électroniques, et les états électroniques dominant l'interaction lumière-matière au sein du nanotube de carbone.

Dans une seconde partie, nous décrirons la dynamique de recombinaison des états électroniques et la nature des interactions qu'ils subissent au sein du nanotube, ou par leur couplage à l'environnement microscopique du nanotube. Cette description donnera lieu, en particulier, à une discussion sur le rendement radiatif du nanotube, qui nous intéresse dans le cadre de l'utilisation de cette nanostructure comme source en cavité plasmonique (*cf.* chapitre 3).

Dans une troisième partie, nous présenterons les complexes excitoniques d'une façon générale dans les nanostructures semiconductrices à basses dimensions. Ensuite, nous développerons sur le cas du nanotube de carbone. Cette introduction posera certaines bases à l'interprétation de nos expériences de spectroscopie optique non-linéaire, présentées dans le chapitre 2. Celles-ci nous ont permis de mettre en évidence le biexciton dans le nanotube de carbone.

1.1 Nanotube de carbone : bases

Dans cette première partie, nous allons présenter le nanotube à travers la description de sa structure cristalline, sa structure de bande et ses états électroniques. Nous nous concentrerons ensuite sur les propriétés optiques du nanotube en négligeant dans un premier temps les interactions coulombiennes entre porteurs de charges. Enfin nous discuterons des corrections apportées aux propriétés optiques du nanotube par les effets excitoniques.

1.1.1 Structure cristalline

La description de la structure cristalline et de la structure de bande du nanotube de carbone peut se faire par différents moyens. Par exemple par des méthodes *ab initio* décrivant le nanotube à partir de sa géométrie cylindrique, ou de façon moins directe, en décrivant le nanotube comme une feuille de graphène enroulée. Cette

dernière méthode permet de s'appuyer sur les propriétés bien connues du graphène pour déterminer celles du nanotube. Elle offre le support de représentation qu'est l'enroulement de la feuille de graphène, tout en donnant une description correcte des propriétés expérimentalement observées.

Espace direct

Le graphène est composé d'une couche monoatomique de carbone, dans laquelle les atomes sont disposés en un réseau en nid d'abeilles dont l'hexagone de base est de côté $a_0 = 0.24$ nm. Le réseau de Bravais correspondant est engendré par le couple de vecteurs primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 tels que représentés sur Fig. 1.1.

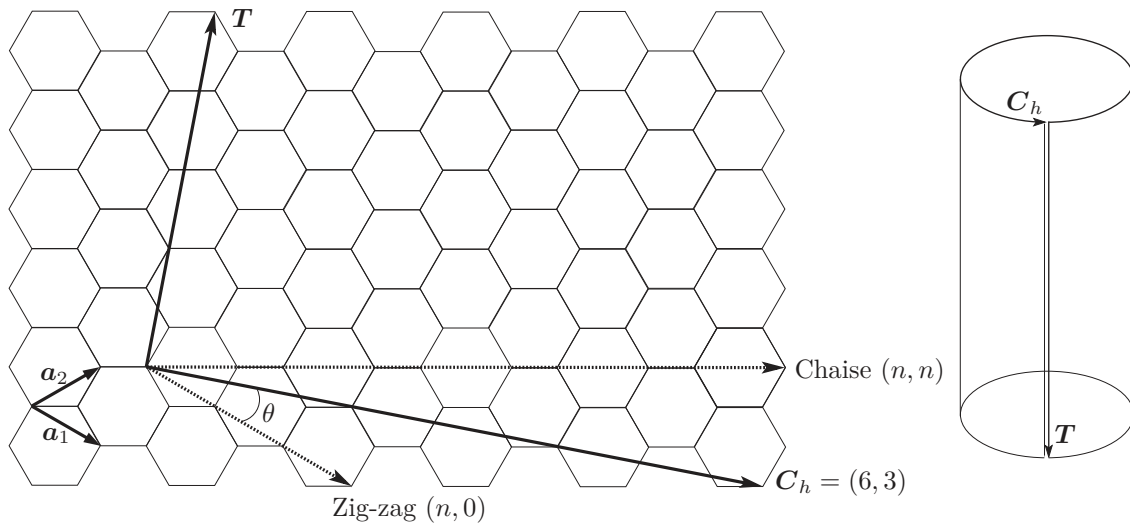


FIGURE 1.1 – Construction géométrique du nanotube (6,3) par enroulement d'une feuille de graphène le long du vecteur chiral \mathbf{C}_h et autour du vecteur de translation \mathbf{T}

Pour caractériser le repliement du graphène en un nanotube, on définit le vecteur chiral \mathbf{C}_h :

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (1.1)$$

lié au diamètre du tube d_t par la relation :

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad (1.2)$$

On définit également le vecteur de translation \mathbf{T} parallèle à l'axe du tube, représentant le plus petit vecteur perpendiculaire à \mathbf{C}_h dans le réseau de Bravais du graphène :

$$\mathbf{T} = -\frac{n+2m}{P}\mathbf{a}_1 + \frac{2n+m}{P}\mathbf{a}_2, \quad (1.3)$$

où $P = \text{PGDC}(2n+m, 2m+n)$ avec $\text{PGDC}(x, y)$ le plus grand dénominateur commun de x et y .

Le couple de vecteurs $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$ définit la maille élémentaire du nanotube de carbone.

Le vecteur chiral \mathbf{C}_h caractérise complètement la structure cristalline d'un nanotube et les indices chiraux (n,m) associés définissent la classe de chiralité du nanotube. Nous verrons que la simple connaissance des indices chiraux permet de caractériser une partie des propriétés électroniques et optiques du nanotube, en plus de ses propriétés structurales précédemment énoncées.

Espace réciproque

L'espace réciproque du graphène est repéré par deux vecteurs primitifs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 , définis par leurs relations avec les vecteurs primitifs de l'espace direct : $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. La première zone de Brillouin du graphène est hexagonale, telle que représentée en Fig. 1.2, où sont également reportés les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . On y a également représenté les points de haute symétrie Γ , M et K .

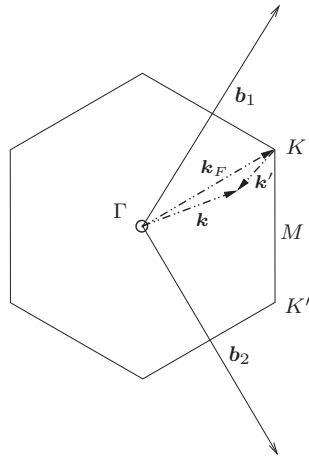


FIGURE 1.2 – Première zone de Brillouin du graphène

Au couple de vecteurs primitifs dans l'espace direct du nanotube $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$, est associé un couple de vecteurs primitifs de l'espace réciproque $(\mathbf{K}_\perp, \mathbf{K}_z)$. Le repliement du graphène en un nanotube conduit à exprimer les vecteurs primitifs \mathbf{K}_z et \mathbf{K}_\perp du réseau réciproque en terme de ceux du graphène \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . Pour cela, il est nécessaire de respecter les conditions $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_z = \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_\perp = 0$ et $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_\perp = \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_z = 2\pi$:

$$\mathbf{K}_z = \frac{1}{N} \left(\frac{2n+m}{p} \mathbf{b}_1 + \frac{n+2m}{p} \mathbf{b}_2 \right), \quad (1.4)$$

$$\mathbf{K}_\perp = \frac{1}{N} (-m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2), \quad (1.5)$$

où

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \wedge \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{P}, \quad (1.6)$$

est le nombre de mailles du graphène composant la maille élémentaire du nanotube de carbone.

Tout vecteur \mathbf{k} de l'espace réciproque, comme le quasi-vecteur d'onde d'un électron, peut être décomposé dans la base primitive selon :

$$\mathbf{k} = k_z \frac{\mathbf{K}_z}{K_z} + k_\perp \frac{\mathbf{K}_\perp}{K_\perp}. \quad (1.7)$$

La composante $k_z \frac{\mathbf{K}_z}{K_z}$ caractérise l'invariance par translation le long du tube, tandis que la composante $k_\perp \frac{\mathbf{K}_\perp}{K_\perp}$ est associée au confinement radial.

Les valeurs que peuvent prendre k_z et k_\perp sont définies par la géométrie du nanotube de carbone. La fonction d'onde d'un électron évoluant dans le nanotube doit être périodique, à la fois suivant la circonférence et aux extrémités du nanotube, dans les conditions périodiques de Born-Von Karman. Considérant que la longueur du nanotube est largement supérieure à a_0 , l'intervalle des valeurs accessibles à k_z est un quasi-continuum. En revanche, la périodicité le long de la circonférence du nanotube impose des conditions aux bords de la première zone de Brillouin suivant l'axe \mathbf{K}_\perp . Ceci entraîne la quantification des valeurs accessibles à k_\perp . On a finalement :

$$k_z \in \left] \frac{-\pi}{|\mathbf{T}|}; \frac{\pi}{|\mathbf{T}|} \right], \quad (1.8)$$

$$k_\perp \in \left\{ \frac{\mu 2\pi}{|\mathbf{C}_h|} = \mu K_\perp; \quad \mu = \frac{-N}{2}, \frac{-N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \right\}, \quad (1.9)$$

où N a la propriété d'être pair. La première zone de Brillouin du nanotube consiste ainsi en N segments parallèles à l'axe défini par \mathbf{K}_z , de longueur $\frac{2\pi}{|\mathbf{T}|}$ séparés par un intervalle $\frac{2\pi}{|\mathbf{C}_h|}$, comme représentés sur les Fig. 1.4 et Fig. 1.5.

1.1.2 Structure de bande

Structure de bande du graphène

La structure de bande du nanotube peut être déterminée dans l'approximation du repliement des bandes du graphène, préalablement calculées dans le cadre de la méthode des liaisons fortes (*tight binding* en anglais). La méthode des liaisons fortes consiste à calculer les énergies des électrons délocalisés, en décomposant leur fonction d'onde en une combinaison linéaire des orbitales atomiques des atomes isolés. Au premier ordre d'approximation dans la méthode des liaisons fortes, on néglige les interactions entre atomes non premiers voisins. Cette approximation permet de reproduire de nombreux résultats expérimentaux, elle est suffisante à notre propos. Les quatre électrons de valence de chaque atome de carbone, occupent 4 orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Les trois orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ forment, dans le réseau du graphène, trois orbitales hybridées sp^2 . Avec la dernière orbitale $2p_z$, elles conduisent respectivement à 3 liaisons σ et une liaison π , avec les atomes de carbones voisins (*cf.* Fig. 1.3). Chacune des liaisons σ et π est ainsi occupée par deux électrons (un par atome formant la liaison). Les états de ces liaisons peuvent s'écrire [17] :

$$|\sigma_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} (\cos \alpha_i |2p_x\rangle + \sin \alpha_i |2p_y\rangle), \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.10)$$

$$|\pi\rangle = |2p_z\rangle, \quad (1.11)$$

où α_i est l'angle entre la liaison σ_i et le plan tangent au nanotube au niveau de la liaison.

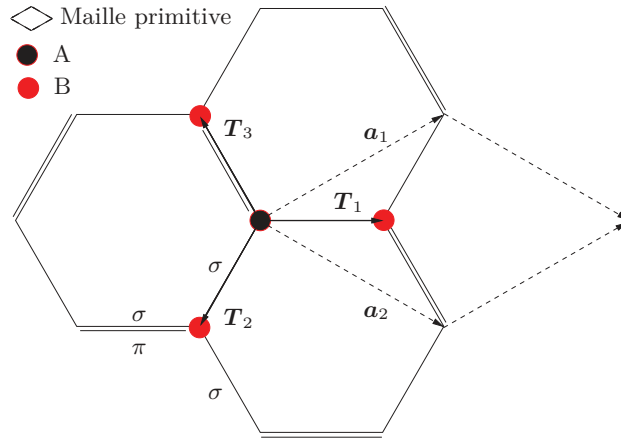


FIGURE 1.3 – Réseau direct du graphène

Pour déterminer la structure de bande du graphène au voisinage du niveau de Fermi, il faut calculer les énergies accessibles aux électrons π de moment cristallin \mathbf{k} au point \mathbf{r} , dont la fonction d'onde de Bloch est :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}'} \left[u \cdot e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}'} \psi^A(\mathbf{r} - \mathbf{T}') + v \cdot e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{T}'+\mathbf{T}_1)} \psi^B(\mathbf{r} - (\mathbf{T}' + \mathbf{T}_1)) \right]. \quad (1.12)$$

Cette fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ s'exprime à partir d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques $\psi^A(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi^A \rangle$ et $\psi^B(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi^B \rangle$ respectivement des atomes A et B , pondérées par les coefficients u et v . Les atomes A sont repérés par le vecteur \mathbf{T} et les atomes B sont repérés de manière relative par rapport à A , au moyen du vecteur \mathbf{T}_1 . Ce dernier vecteur apparaît sur la Fig. 1.3.

Pour obtenir l'énergie E des électrons, il convient d'effectuer une projection de l'équation de Schrödinger $\hat{\mathcal{H}}|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E|\psi_{\mathbf{k}}\rangle$ sur les états électroniques $|\pi\rangle = |\psi^A\rangle$ de l'atome A et $|\pi\rangle = |\psi^B\rangle$ de l'atome B . Notons que pour des nanotubes dont le diamètre est plus petit que le nanomètre, l'hybridation des liaisons σ et π , entraînée par la courbure du réseau, devient significative. Les états $|\psi^A\rangle$ et $|\psi^B\rangle$ doivent dans ce cas être écrits comme une combinaison linéaire de σ et π . Les nanotubes que nous étudierons ont des diamètres de 1.0 nm à 1.1 nm et ces effets peuvent être négligés. La résolution du système matriciel ainsi posé fait apparaître deux bandes d'énergie E^- et E^+ , associées aux électrons des liaisons π et appelées respectivement bande de valence et bande de conduction. Les relations de dispersion de ces deux bandes sont symétriques :

$$E^{\pm} = \tilde{E}_0 \pm \gamma_0 \sqrt{3 + 2 \cos(2\pi k_1) + 2 \cos(2\pi k_2) + 2 \cos(2\pi(k_1 - k_2))}, \quad (1.13)$$

où k_1 et k_2 sont les composantes du quasi-vecteur d'onde électronique du graphène $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2$, et γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins (le recouvrement $\langle \psi^A | \psi^B \rangle$ des orbitales est supposé nul). \tilde{E}_0 est égale à l'énergie d'une orbitale isolée, elle est usuellement prise comme énergie de référence et fixée à zéro.

Il est d'usage de placer l'origine des vecteurs \mathbf{k} au centre de la première zone de Brillouin du graphène, comme présenté sur la Fig. 1.2. La géométrie particulière du réseau réciproque permet de montrer que l'énergie (1.13) aux points K , est $E(\mathbf{k}_F) = E^+ = E^- = 0$ (voir Fig. 1.2 pour une représentation de K et \mathbf{k}_F) ; c'est-à-dire que la bande de valence $E^v \equiv E^-$ et la bande de conduction $E^c \equiv E^+$ se croisent au point K . Autrement dit, il n'existe pas d'intervalle d'énergie (*gap*) interdit aux électrons. De plus, un développement du moment cristallin autour des points K , tel que $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{k}_F$ (voir Fig. 1.2) et dans la limite $\mathbf{k}' \rightarrow 0$, fait apparaître une relation de l'énergie linéaire en $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_F|$:

$$E^\pm(k) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\mathbf{k} - \mathbf{k}_F| = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\mathbf{k}'|. \quad (1.14)$$

Les bandes d'énergies $E^c(\mathbf{k})$ et $E^v(\mathbf{k})$ étant linéaires en k' au voisinage des points K , la densité d'états est nulle au point K . La bande de valence est entièrement remplie et le graphène est un semi-métal.

Enfin, les bandes d'énergies étant linéaires, les électrons de conduction sont de masse effective nulle. Une propriété (s'additionnant à l'absence de *gap* électronique et au faible coût de fabrication) qui explique une partie du grand intérêt porté au graphène. Elle fait de ce matériau un système quantique et relativiste à l'état solide. Le graphène apparaît ainsi comme un matériau majeur de la physique moderne.

Nanotube métallique ou semiconducteur

La technique de repliement des bandes consiste à appliquer aux bandes d'énergie du graphène les conditions (1.8) et (1.9), restreignant de fait l'espace des \mathbf{k} accessibles aux électrons du nanotube. Autrement dit, la structure de bande du nanotube est formée de l'intersection de la structure de bande du graphène avec les plans $\mathbf{k} = \mu \mathbf{K}_\perp$, comme le montre le schéma de gauche de la Fig 1.6. En effet, d'après (1.8), aucune condition particulière sur \mathbf{k}_z n'apparaît. C'est la quantification de \mathbf{k}_\perp qui impose une condition forte sur le « découpage » des bandes du graphène.

Les points de haute symétrie de l'espace réciproque du graphène peuvent appartenir ou non à l'espace réciproque du nanotube en fonction de la direction de \mathbf{C}_h , c'est-à-dire des valeurs n et m . L'appartenance des points K ou K' du graphène au réseau réciproque du nanotube est d'un intérêt particulier dans la mesure où les bandes de valence et de conduction du graphène s'y croisent. Un nanotube de carbone peut donc être métallique (Fig. 1.4) ou semiconducteur (Fig. 1.5), selon que les points K ou K' appartiennent ou non, au réseau du nanotube.

Les indices chiraux (n,m) permettent de faire cette distinction de façon univoque dans le régime d'application de la technique des liaisons fortes. En effet, les points K (l'exemple est similaire avec les points K') repérés à partir de Γ par le vecteur $\mathbf{k}_F = \frac{2}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{b}_2$, appartiennent au réseau réciproque du nanotube si :

$$\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{C}_h = \left(\frac{2}{3}\mathbf{b}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{b}_2 \right) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) = \mu 2\pi, \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow \quad 2n + m = 3\mu. \quad (1.16)$$

En réécrivant (1.16) sous la forme :

$$n - m = 3\nu \quad (1.17)$$

où $\nu = n - \mu$, et en introduisant le paramètre q tel que $q = (n - m) \bmod 3$, on exprime finalement la règle :

$$\begin{aligned} q = 0 & \Leftrightarrow \text{Nanotube métallique.} \\ q = \pm 1 & \Leftrightarrow \text{Nanotube semiconducteur.} \end{aligned}$$

Ainsi, sur les multiples façons de replier la feuille de graphène, $\frac{1}{3}$ conduisent à des nanotubes métalliques et $\frac{2}{3}$ à des nanotubes semi-conducteurs [2].

Conventionnellement, les nanotubes semiconducteurs dont l'indice q vaut -1 définissent le type I, et ceux dont l'indice q vaut 1 le type II. Nous verrons que les propriétés de ces deux types de nanotubes diffèrent dans certaines conditions.

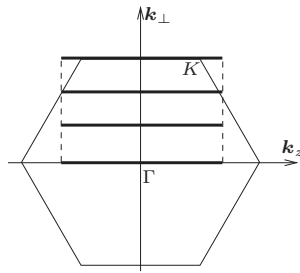


FIGURE 1.4 – Première zone de Brillouin d'un nanotube métallique superposée à celle du graphène. Chaque segment épais correspond à une valeur de μ .

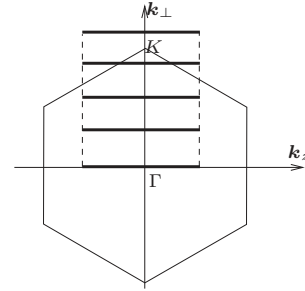


FIGURE 1.5 – Première zone de Brillouin d'un nanotube semi-conducteur superposée à celle du graphène. Chaque segment épais correspond à une valeur de μ .

Structure de (sous)bande du nanotube

Le découpage de la bande conique du graphène autour du point K pour chaque valeur de μ conduit à l'apparition de multiples sous-bandes dans la structure de bande du nanotube (Fig. 1.6). Précisément, à chaque valeur de μ est associée une paire de bandes d'énergies symétriques par rapport au niveau de Fermi : une bande de conduction $E_\mu^c(k_z)$ et une bande de valence $E_\mu^v(k_z)$.

Une dégénérescence énergétique dite inter-vallée existe entre certaines sous-bandes particulières du nanotube :

$$E_\mu^{c,v}(k_z) = E_{-\mu}^{c,v}(-k_z). \quad (1.18)$$

Elle provient de la symétrie spatiale sous-jacente à la restriction de l'étude du nanotube à une cellule élémentaire cylindrique, définie par \mathbf{C}_h et \mathbf{T} .

Pour déterminer l'énergie de chaque paire de sous-bandes, on peut s'appuyer sur l'expression linéarisée (1.14) de l'énergie de bande du graphène [18]. Le vecteur \mathbf{k}'

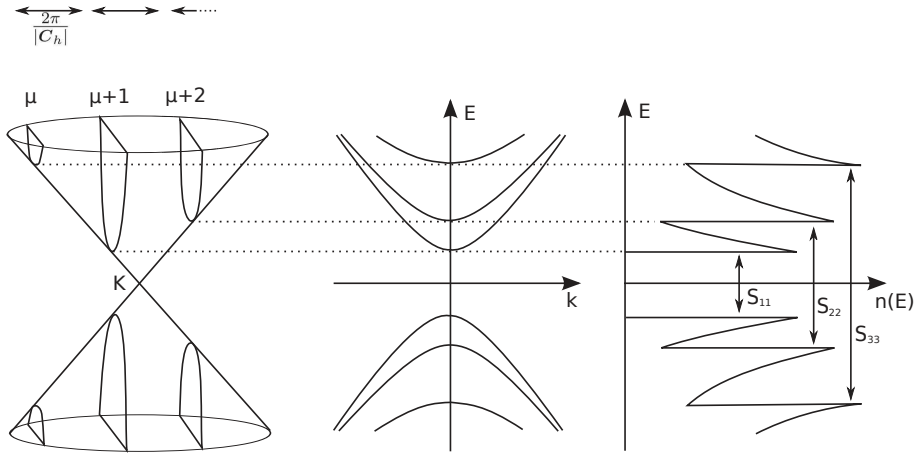


FIGURE 1.6 – Représentation de la découpe des sous-bandes d'un nanotube semi-conducteur dans la structure de bande conique du graphène autour du point K et représentation de la densité électronique d'états $n(E)$ concentrée au niveau des sous-bandes.

repérant un point dans la première zone de Brillouin du graphène à partir du point K (*cf.* Fig. 1.2), est à nouveau représenté sur la Fig. 1.7, dans le cas où les composantes du moment cristallin vérifient $k_z \in]-\frac{\pi}{|T|}; \frac{\pi}{|T|}]$ et $k_\perp \in \frac{\mu 2\pi}{|C_h|} = \mu K_\perp$. L'énergie de la

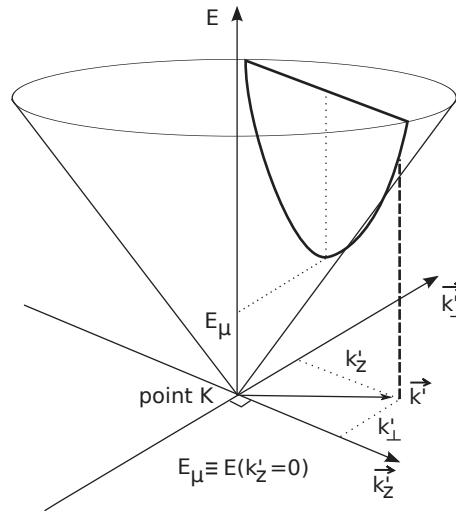


FIGURE 1.7 – Représentation de la découpe d'une bande du nanotube dans la structure de bande conique du graphène autour du point K et représentation graphique de la décomposition du vecteur \mathbf{k}' ainsi que de l'énergie de bas de bande $E(\mathbf{k}'_z = 0)$.

bande de conduction représentée sur la Fig. 1.7 est alors approximée par :

$$E^c = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\mathbf{k}'| = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \sqrt{k_z'^2 + k_\perp'^2} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 k_z'\right)^2 + E_\mu^2}, \quad (1.19)$$

où E_μ est l'énergie de bas de bande (minimum de la bande), donnée par [18] :

$$E_\mu = E^c(k_z = 0) = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \mathbf{k}'_\perp = |3\mu - n - m| \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3} d_t}, \quad (1.20)$$

où l'expression de k'_\perp (la composante de \mathbf{k}' suivant \mathbf{C}_h) est obtenue par un calcul semblable à (1.15)).

Densité d'états électroniques.

Le caractère unidimensionnel des états électroniques du nanotube, qui résulte de la quantification de la composante k'_\perp dans la première zone Brillouin, nous a amené à considérer une distribution énergétique des électrons en sous-bande. Nous allons maintenant nous intéresser à la distribution du nombre d'états électroniques accessibles aux électrons dans ces sous-bandes. Ceci nous amènera à définir la densité d'états électroniques $n(E)$ (*Density of State* ou *DoS* en anglais). Celle-ci est exprimée à partir de la courbure des différentes sous-bandes du nanotube, et prend une forme caractéristique aux systèmes unidimensionnels. Commençons par l'expression de la contribution d'une sous-bande d'indice μ [19] :

$$n_\mu(E) = \frac{g}{L_{ZB}} \sum_{k_z | E_\mu(k_z) = E} \left| \frac{dE_\mu(k_z)}{dk_z} \right|^{-1}, \quad (1.21)$$

où g est le degré de dégénérescence des bandes d'énergies, qui vaut 2 dans le cas du nanotube de carbone sous l'effet de la dégénérescence du spin électronique. L_{ZB} est la longueur de la première zone de Brillouin du nanotube de carbone.

En sommant les contributions de toutes les sous-bandes et en utilisant les expressions (1.19) et (1.20), on obtient l'expression de $n(E)$ [18] :

$$n(E) = \frac{4a_0}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_\mu g(E, E_\mu) \quad (1.22)$$

avec

$$g(E, E_\mu) = \begin{cases} |E|/\sqrt{E^2 - E_\mu^2} & \text{si } E > E_\mu, \\ 0 & \text{si } E < E_\mu, \\ 1 & \text{si } E_\mu = 0. \end{cases} \quad (1.23)$$

Ce comportement de la densité d'états est caractéristique des systèmes 1D. $n(E)$ diverge en bas de bande ($E = E_\mu$) (c'est-à-dire pour une impulsion nulle des porteurs de charges) et forme les pics caractéristiques représentés sur la Fig. 1.6, appelés singularités de Van Hove. La symétrie entre les bandes de valence et de conduction conduit à la distribution symétrique par rapport à l'énergie de Fermi $E_F = 0$ des singularités de Van Hove.

L'énergie de bas de bande (1.20) de chacune de ces singularités peut être indicée de la façon suivante :

$$E_i = i \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3} d_t} \quad (1.24)$$

avec i multiple de trois pour les nanotubes métalliques et i non multiple de trois pour les nanotubes semiconducteurs. Ainsi le seul paramètre physique qui différencie la distribution des E_i d'un nanotube à l'autre est leur diamètre d_t . En effet, la distance entre plus proche voisin a_0 et l'énergie d'interaction entre plus proche voisin γ_0 sont identiques pour tous les types de nanotubes (Fig. 1.8).

Chaque couple de singularités d'énergie $(E_i, -E_i)$ est noté S_{ii} ou M_{ii} selon la nature respectivement semiconductrice ou métallique du nanotube. L'écart énergétique $2E_1 = 2\frac{a_0\gamma_0}{\sqrt{3}d_t}$, séparant les deux premières singularités S_{11} d'un nanotube semiconducteur, est l'énergie du gap électronique. Les paires S_{11}, S_{22} et S_{33} d'un nanotube semiconducteur sont représentées sur la Fig. 1.6. Dans le cas des nanotubes métalliques, l'écart énergétique caractérisant M_{11} ne représente pas un gap puisqu'il existe une paire de sous-bandes (conduction, valence) E_μ^\pm qui se croisent au point K ($\mathbf{k}'_z = \mathbf{0}$). Ces bandes sont linéaires en \mathbf{k}'_z à proximité du point K , comme c'est le cas pour le graphène, et la densité d'état est une constante non nulle dans ce régime, comme le montre la Fig. 1.8.

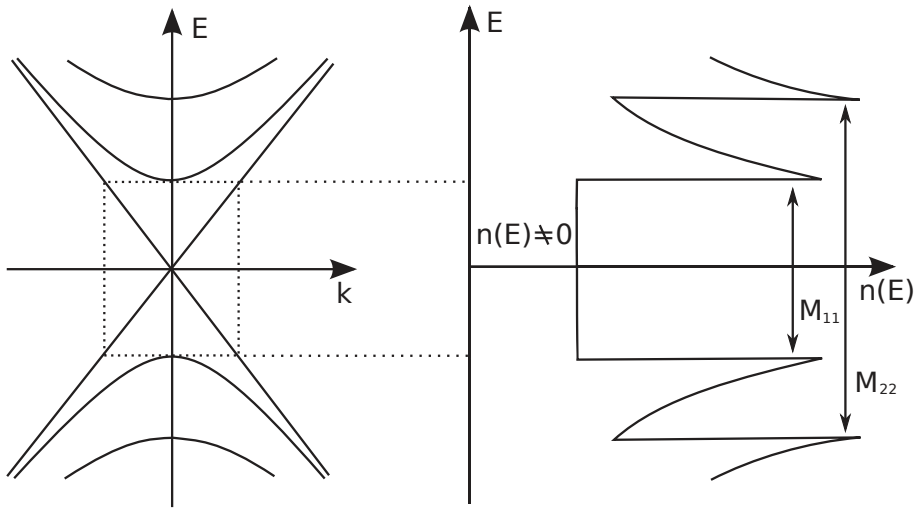


FIGURE 1.8 – Représentation de la densité d'états électroniques $n(E)$ d'un nanotube métallique

En résumé, le caractère unidimensionnel des états électroniques apparaît à travers la séparation énergétique marquée des sous-bandes énergétiques et des singularités de Van Hove.

Fonctions d'onde électroniques

Nous aurons besoin dans les prochains paragraphes de nous appuyer sur l'expression des fonctions d'onde des états électroniques. Nous introduisons donc leur expression :

$$\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{L}} \chi(\mathbf{r}), \quad (1.25)$$

où L est la longueur du nanotube.

La fonction d'onde $\phi(\mathbf{r})$ est composée de l'onde plane $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ qui rend compte de la

propagation suivant l'axe du nanotube, de la fonction atomique $u(\mathbf{r})$ périodique qui est liée à la structure cristalline de la maille élémentaire du nanotube et de la fonction de confinement $\chi(\mathbf{r})$ qui dépend des indices chiraux (n, m) . L'ensemble :

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ikr}}{\sqrt{L}} \chi(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

est appelée fonction enveloppe, qui varie spatialement sur une échelle plus grande que celle de la fonction d'onde atomique $u(\mathbf{r})$.

Ces fonctions d'onde $\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\mathcal{F}(\mathbf{r})$ sont la projection sur l'espace des positions des états $|u\rangle |\mathcal{F}\rangle$.

1.1.3 Propriétés optiques dans la vision à une particule

Nous avons précédemment introduit certaines propriétés structurales et électro-
niques du nanotube, qui posent une base pour la description des propriétés optiques de cette nanostructure. Dans cette sous-section, il est discuté des propriétés optiques dans le modèle à une particule. Cela implique que nous considérons que l'excitation optique du nanotube résulte en la promotion d'un électron d'une sous-bande de valence vers une sous-bande de conduction. Nous discuterons plus tard des corrections apportées à ce modèle lorsque les interactions coulombienne entre porteurs de charge sont prise en compte.

Règles de sélection optiques

L'absorption ou l'émission d'un photon par un état électronique est soumise à la conservation de la composante, parallèle à l'axe du nanotube, du vecteur d'onde de l'état initial. Les moments cristallins électroniques sont liés au paramètre de maille du réseau cristallin, ils sont donc de l'ordre de grandeur de $\frac{\pi}{a_0} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Ces moments cristallins sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux vecteurs d'onde des photons mise en jeu dans les transitions S_{ii} , c'est-à-dire du domaine optique $\frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ et proche infra-rouge $\frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$. De ce fait l'impulsion du photon est négligeable devant celle de l'électron. La conservation du moment cristallin de l'électron lors de la transition implique que seules les transitions inter-bandes à k_z constant sont autorisées :

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_{final} - \mathbf{k}_{initial} = \mathbf{0}. \quad (1.27)$$

L'absorption d'un photon (d'énergie $\hbar\omega$) correspond à la promotion d'un électron d'une sous-bande de valence (état initial $|v, \mu, k\rangle$) vers une sous-bande de conduction (état final $|c, \mu', k'\rangle$), et sa probabilité P_{abs} est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$P_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle c, \mu', k | \mathcal{H}_{int} | v, \mu, k \rangle \right|^2 \rho(\Delta E_{\mu, \mu'}) f_v (1 - f_c). \quad (1.28)$$

où $\langle c, \mu', k | \mathcal{H}_{int} | v, \mu, k \rangle$ est l'élément de matrice du hamiltonien d'interaction, f_v et f_c sont respectivement les facteurs d'occupation des bandes de valence et de

conduction, et $\rho(\Delta E_{\mu,\mu'})$ est la densité d'état jointe des états électroniques :

$$\rho(\Delta E_{\mu,\mu'}) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_k \sum_{\mu,\mu'} \delta[E_{\mu'}^c(k) - E_{\mu}^v(k) - \hbar\omega], \quad (1.29)$$

où V_{ZB} est le volume de la première zone de Brillouin du nanotube (la règle de sélection (1.27) qui impose $k' = k$ a été appliquée).

La probabilité d'absorption ou d'émission d'un photon dépend donc des éléments de matrice du hamiltonien d'interaction électromagnétique. Le couplage rayonnement-matière est ainsi contraint par des règles de sélections liées aux symétries du hamiltonien et des bandes impliquées dans les transitions. La symétrie du hamiltonien d'interaction est en partie liée à la polarisation du champ excitateur : selon la polarisation du photon impliqué dans la transition, il n'agit pas sur les mêmes composantes des états électroniques. On définit, pour deux polarisations incidentes orthogonales, les règles de sélection des transitions optiques entre bande de valence et bande de conduction [20, 21] :

- $\mu_{\text{final}} - \mu_{\text{initial}} = 0$. La nécessité de la conservation du nombre quantique μ est imposée sous une excitation en polarisation parallèle à l'axe du tube, où $\mathbf{E} // \mathbf{z}$,
- $\mu_{\text{final}} - \mu_{\text{initial}} = \pm 1$. Cette règle de sélection régit une excitation en polarisation perpendiculaire à l'axe du tube, où $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$.

Ces calculs, menés par l'équipe de M. S. Dresselhaus [20, 21], consistent à étudier l'action de l'opérateur dipolaire sur les fonctions d'ondes électroniques du réseau 2D du graphène. La restriction sur les \mathbf{k} à la première zone de Brillouin du nanotube de carbone y est alors appliquée (*i.e.* vérifiant (1.9) et (1.8)). La Fig. 1.9 représente les types de transitions autorisées dans ce cadre.

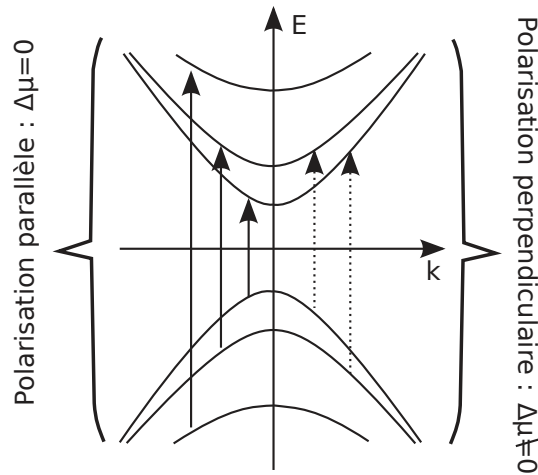


FIGURE 1.9 – Transitions inter-bandes dans un nanotube semiconducteur dans le cadre du calcul du moment dipolaire du nanotube [20, 21].

Anisotropie d'absorption

Les prévisions précédentes sur les transitions optiques autorisées en fonction de la polarisation incidente, ont été confirmées expérimentalement. Sous excitation parallèle (respectivement perpendiculaire) des transitions optiques ont été observées dans le domaine d'énergie des transitions $E_{\mu=2}^v \rightarrow E_{\mu=2}^c$ par absorption (respectivement $E_{\mu=1}^v \rightarrow E_{\mu=2}^c$) et $E_{\mu=1}^c \rightarrow E_{\mu=2}^c$ par émission (respectivement $E_{\mu=1}^c \rightarrow E_{\mu=2}^v$) [22].

Cependant l'absorption du nanotube dans le domaine d'énergie de ces transitions est apparue très inférieure sous une excitation en polarisation perpendiculaire, par rapport au cas d'une excitation en polarisation parallèle. Un facteur 4 a été observé à partir d'un ensemble de nanotube alignés les uns par rapport aux autres [23]. Cependant, dans ce cas, l'anisotropie d'absorption est légèrement moyennée par le grand nombre de nanotubes. En revanche, un facteur 10 a été obtenu sur nanotubes individuels [24].

Cette anisotropie d'absorption a deux origines :

- les valeurs des éléments de matrice des transitions (calculées dans le cadre qui a permis de déterminer les règles de sélection énoncées précédemment). Celles-ci sont supérieures dans le cas d'une excitation sous une polarisation parallèle par rapport au cas perpendiculaire [20, 25, 26],
- la présence d'un effet de dépolarisation, induit par l'écrantage du champ électrique incident. Cet écrantage est provoqué par le champ électrique des charges confinées dans l'axe perpendiculaire du nanotube [27, 28].

La proportion de ces deux effets n'est pas complètement quantifiée. Cependant, l'effet dominant semble provenir des valeurs des éléments de matrices, puisque Jiang *et al.* [21] expliquent l'anisotropie d'absorption en négligeant l'effet de dépolarisation.

Résonance du spectre optique du nanotube dans la vision à une particule

L'expression (1.29) de P_{abs} indique que le spectre optique des nanotubes est structuré par les singularités de Van Hove à travers la densité d'états jointe ρ . La Fig. 1.10 montre la correspondance entre la densité d'états $n(E)$, la densité d'états jointe ρ des états électroniques et l'absorption du nanotube.

Nous ne développons pas plus ce point puisque nous verrons dans la partie 1.1.5

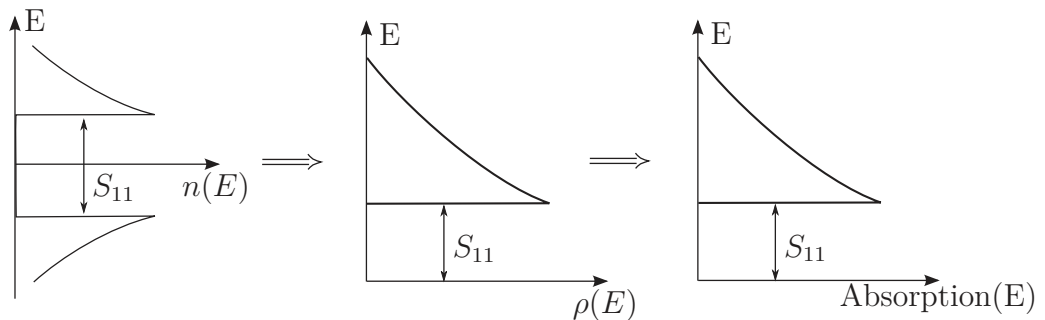


FIGURE 1.10 – Correspondance entre la densité d'état, la densité d'état jointe des états électroniques et l'absorption du nanotube.

que le spectre d'absorption du nanotube est profondément modifié par les effets excitoniques.

1.1.4 Déformation trigonale

Nous avons concentré notre attention sur la zone de l'espace réciproque proche des points K où la nappe d'énergie du graphène est conique. Cependant, à mesure que l'énergie augmente (à plus grand \mathbf{k}' et donc en s'éloignant du point K) la nappe du graphène prend une géométrie trigonale. Cela est observable sur la Fig. 1.11 qui montre la projection des lignes d'égale énergie du graphène dans le plan $(\mathbf{k}_\perp, \mathbf{k}_z)$. Cette déformation conduit à un décalage énergétique des singularités de Van Hove (1.24) par rapport à l'approximation linéaire de la dispersion. Ce décalage dépend de la chiralité, il apporte donc une signature de la chiralité de nanotube dans la réponse optique du nanotube. En anticipant légèrement, la déformation trigonale apporte également une contribution à la structuration du spectre optique du nanotube lorsque les effets excitoniques sont pris en compte. En anticipant davantage, nous verrons que la déformation trigonale structure également le spectre des complexes excitoniques, que nous introduirons à la fin de ce chapitre.

Pour un nanotube métallique, la déformation trigonale conduit à une levée de dégénérescence des sous-bandes composant M_{11} en deux sous-bandes M_{11}^+ et M_{11}^- (Fig. 1.11(a)). Cette séparation des sous-bandes modifie la signature optique du nanotube [29].

Pour un nanotube semiconducteur, le point K du graphène est exclu de l'espace réciproque du nanotube. Suivant le couple d'indices chiraux (n, m) et particulièrement suivant la valeur de l'indice $q = (n - m) \bmod 3$, la transition S_{11} (repérée dans la partie supérieure des Fig. 1.11(b) et Fig. 1.11(c)) se retrouve d'un côté ou de l'autre du point K . La transition S_{11} est décalée à droite pour le type I (Fig. 1.11(c)) et à gauche pour le type II (Fig. 1.11(b)). Les énergies des singularités de Van Hove sont modifiées différemment dans ces deux cas :

- Type I ($q = -1$) : les énergies des transitions d'indices impaires (S_{11}, S_{33}, \dots) sont augmentées tandis que les énergies des transitions d'indices paires (S_{22}, S_{44}, \dots) sont diminuées.
- Type II ($q = 1$) : l'effet est inverse par rapport au type I en fonction de la parité des transitions.

Ces écarts à la loi (1.24) sont particulièrement marqués pour les nanotubes dont l'angle chiral θ (représenté sur la Fig. 1.1) est petit [31, 32]. Comme le montre la Fig. 1.12, la déformation trigonale conduit à des écarts des énergies des transitions optiques autour de la loi $\frac{1}{d_t}$ (cf. eq (??)). Ces écarts font apparaître une structure en famille $2n + m = \text{constante}$. Chaque famille est définie par l'équation (1.16) et elles sont repérées sur la Fig. 1.12 par une liaison en pointillés entre les chiralités concernées. On note également que l'amplitude de ces écarts augmente à mesure que le diamètre diminue.

L'effet de la déformation trigonale est très visible lorsque les résonances de nanotubes d'une même famille $2n + m = \text{constante}$ sont comparées. Au sein de ces familles, le diamètre varie peu d'un tube à l'autre malgré leurs angles chiraux très différents :

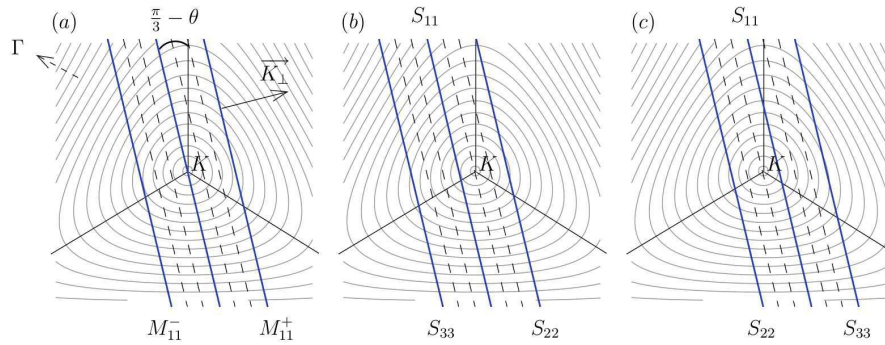


FIGURE 1.11 – Origine et implication de la déformation trigonale pour trois types de nanotube d'angle chirale θ (représenté sur la Fig. 1.1) quelconque : (a) Nanotube métallique (b) nanotube semiconducteur de type II (c) nanotube semiconducteur de type I. Les traits fins représentent les lignes iso-énergie de la bande du graphène, tandis que les traits pleins obliques et parallèles entre eux représentent les bandes d'énergie du nanotube pour différents μ , d'après [30]

par exemple, pour la famille $2n + m = 16$, le diamètre des chiralités (6,4) et (8,0) sont respectivement 0.69 nm et 0.64 nm. En revanche, leurs angles chiraux respectifs sont 23.4° et 0° . Ainsi, la loi en $\frac{1}{d_t}$ prévoit de faibles variations entre les énergies des transitions de ces deux chiralités. L'écart à cette loi, dû à la déformation trigonale (forte variation des angles chiraux), est ainsi facilement discernable sur la Fig. 1.12 pour la famille $2n + m = 16$.

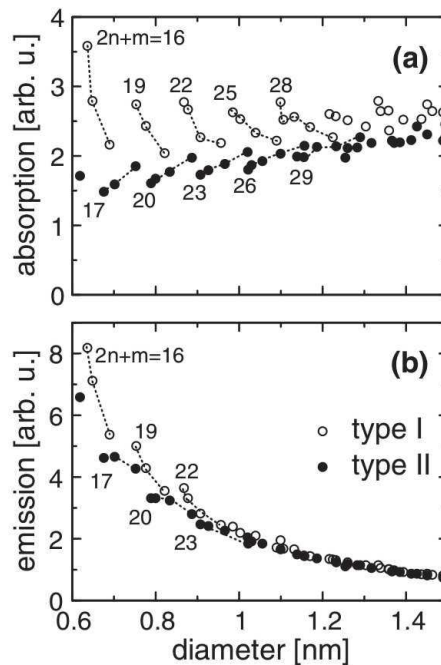


FIGURE 1.12 – Écart de l'énergie d'absorption et d'émission théorique par rapport à la loi (1.24) en $\frac{1}{d_t}$ de différentes familles $2n + m = \text{constante}$ de nanotubes semiconducteurs appartenant aux types I ou II. D'après [32]

1.1.5 Interaction électron-trou et excitons

Interaction coulombienne à 1D

L'interaction coulombienne entre un électron et un trou peut apporter d'importantes corrections aux transitions optiques présentées dans la partie précédente. Elle conduit en particulier à la formation de l'exciton, un état lié de la paire électron-trou. Cette quasi-particule est bien connue dans les nanostructures semiconductrices déjà étudiées avant la découverte du nanotube de carbone. Par exemples dans les puits quantiques de semiconducteurs, mais également dans les matériaux massifs ou les molécules organiques. Cependant, dans une configuration purement unidimensionnelle, l'interaction coulombienne entre deux charges de signes opposés (comme pour l'atome d'hydrogène) présente des singularités [33]. Par exemple l'énergie de liaison d'un état de paire diverge. En effet, lorsqu'on calcule l'énergie de liaison E_l de la paire, la singularité en $\frac{1}{r}$ du potentiel coulombien disparaît lors de l'intégration sur un volume ou une surface. Mais ce n'est pas le cas à une dimension où une singularité logarithmique persiste :

$$E_l^{3D} \propto \int \frac{|\psi|^2}{r} \cdot 4\pi r^2 dr \sim \int |\psi|^2 r dr \quad \text{à } 3D, \quad (1.30)$$

$$E_l^{2D} \propto \int \frac{|\psi|^2}{r} \cdot 2\pi r dr \sim \int |\psi|^2 dr \quad \text{à } 2D, \quad (1.31)$$

$$E_l^{1D} \propto \int \frac{|\psi|^2}{r} \cdot 2dr \sim \int \frac{|\psi|^2 dr}{r} \quad \text{à } 1D. \quad (1.32)$$

Les systèmes physiques étudiés en nanophotonique, qualifiés d'unidimensionnels tels que les nanotubes de carbone ou les nanofils quantiques, ne sont en réalité pas strictement unidimensionnels. Ce sont des objets dont deux de leurs longueurs caractéristiques sont environ égales à la longueur d'onde de Broglie des électrons, tandis que la troisième est macroscopique. Le rapport d'aspect élevé de ces objets conduit à la définition de systèmes quasi-unidimensionnels (q1D). Dans la vision à deux particules (la paire électron-trou), le point critique déterminant si le système peut être caractérisé de q1D au sens optoélectronique est lié à l'extension spatiale de l'exciton. Plus précisément, au rapport entre l'extension spatiale de l'exciton et l'extension spatiale du système dans le plan de confinement. Dans le cas du nanotube, il a été montré théoriquement [34] et expérimentalement [35] que l'exciton est légèrement plus étendu que le diamètre des nanotubes. Ce dernier point valide le traitement q1D de ces derniers.

La paire électron-trou liée : l'exciton

Nous allons développer dans la suite de cette section, le cadre théorique permettant la description des propriétés opto-électroniques du nanotube par des transitions excitoniques. Dans un premier temps nous allons décrire le cas d'un exciton dans un système 3D, puis nous discuterons des effets introduits par le caractère q1D. Nous utilisons l'approximation de la masse effective et nous nous plaçons dans l'approximation à une paire de bandes.

Considérons l'état lié électron-trou dont les propriétés énergétiques sont liées au hamiltonien hydrogénoïde :

$$\mathcal{H}_X = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{4\pi\kappa|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \quad (1.33)$$

où m_e , p_e et \mathbf{r}_e sont respectivement la masse effective, l'impulsion et la position de l'électron, et m_h , p_h et \mathbf{r}_h leurs équivalents pour le trou.

La première étape pour décrire l'exciton est de découpler le mouvement relatif :

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad (1.34)$$

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}, \quad (1.35)$$

de celui du centre de masse :

$$\mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (1.36)$$

$$M_X = m_e + m_h, \quad (1.37)$$

où M_X la masse du centre de masse. Le moment cristallin \mathbf{K} associé au centre de masse est la somme des moments cristallins de l'électron et du trou :

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h. \quad (1.38)$$

Dans cette représentation à deux mouvements découplés, l'hamiltonien peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_X &= \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M_X} + \frac{-\hbar^2 \nabla_{\boldsymbol{\rho}}^2}{2\mu} - \frac{e^2}{4\pi\kappa|\boldsymbol{\rho}|} \\ &= \hat{H}_{\text{centre de masse}} + \hat{H}_{\text{hydrogénoïde}}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

où κ est une constante diélectrique effective tenant compte de la constante diélectrique du nanotube, de celle de l'environnement et de l'effet d'écrantage entre les charges distantes formant l'exciton.

La fonction d'onde excitonique prend la forme :

$$\Psi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\mathcal{N}} u_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \chi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\alpha, m, l}(\boldsymbol{\rho}), \quad (1.40)$$

$$= u(\mathbf{r}_e) u^\dagger(\mathbf{r}_h) \chi(\mathbf{r}_e) \chi^\dagger(\mathbf{r}_h) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\alpha, m, l}(\boldsymbol{\rho}). \quad (1.41)$$

où \mathcal{N} est une constante de normalisation. La fonction $\phi_{\alpha, m, l}$ qui vérifie

$$\hat{H}_{\text{hydrogénoïde}} \phi_{\alpha, m, l} = E_\alpha \phi_{\alpha, m, l}, \quad (1.42)$$

détermine le mouvement relatif. Les fonctions atomiques $u(\mathbf{r})$ et les fonctions de confinement $\chi(\mathbf{r})$ des électrons et des trous ont été définies lors de la discussion de l'expression (1.25). L'ensemble $\chi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \phi_{\alpha, m, l}(\boldsymbol{\rho})$ est la fonction enveloppe de l'exciton.

Dans ce développement, qui néglige les effets q1D sur l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou, la physique de l'exciton dans le nanotube de carbone ne peut complètement être décrite. Nous allons donc commenter l'énergie totale de l'exciton en considérant l'aspect q1D de l'exciton. Celle-ci s'écrit :

$$E_X^\alpha(\mathbf{k}) = E_g + E_{\text{échange}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_X} + E^\alpha, \quad (1.43)$$

$$= E_{g(\text{renorm})} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M_X} + E^\alpha, \quad (1.44)$$

où E_g est l'écart d'énergie entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. $E_{\text{échange}}$ est l'énergie d'échange entre particules identiques, $\frac{\hbar^2 K^2}{2M_X}$ est l'énergie cinétique du centre de masse et E^α est l'énergie de liaison de l'exciton, dont l'expression est semblable à l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène. Cette dernière apporte une contribution négative à l'énergie totale de l'exciton. En revanche, l'interaction d'échange conduit à une renormalisation du gap et une augmentation globale de toutes les énergies des états électroniques. Une particularité du nanotube de carbone est que ces deux derniers effets sont du même ordre et se compensent.

Une fois l'interaction électron-trou prise en compte, chaque singularité de Van Hove S_{ii} donne lieu à une transition excitonique que nous notons \tilde{S}_{ii} . La Fig. 1.13 montre la dépendance énergétique des niveaux d'énergie de l'exciton \tilde{S}_{11} en fonction du moment cristallin \mathbf{K} . La structure quantifiée des états d'énergie de l'exciton, en particulier les états avec $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$, d'énergie inférieure au continuum d'état libre ($\alpha \rightarrow \infty$), a été observée expérimentalement. Ces expériences de photoluminescence, dans une configuration d'excitation à deux photons [36, 37], ont permis de déterminer le rapport d'énergie entre les états avec $\alpha = 1$ et $\alpha = 2$.

Pour l'exciton de la \tilde{S}_{11} , dont les niveaux d'énergie sont représentés sur la Fig. 1.13, on remarque que pour $\alpha = 1$, l'énergie de liaison est de l'ordre d'un tiers du gap. Cela correspond à 250 meV pour un nanotube dont le rayon est d'environ 1 nm. Cette énergie est supérieure d'un ordre de grandeur à l'énergie thermique $k_B T_{\text{amb}} = 25$ meV, où k_B est la constante de Boltzmann et $T_{\text{amb}} = 300$ K. L'exciton, première excitation d'un nanotube neutre, est donc stable à température ambiante. Nous verrons dans le paragraphe suivant que l'exciton domine d'une façon générale les propriétés optiques du nanotube.

Modification du spectre optique par l'interaction e-h

En l'absence d'interaction coulombienne électron-trou (e-h), nous avons vu que la structure de bande q1D conduit à une distribution caractéristique de la densité d'états en singularités de Van Hove. Ces singularités confèrent *a priori* au système un spectre d'émission ou d'absorption structuré au voisinage des énergies de ces singularités. L'interaction e-h, qui conduit à la formation d'exciton, renforce cet effet dans la réponse optique du nanotube.

En l'occurrence, les effets excitoniques engendrent une redistribution de forces d'oscillateurs des transitions électroniques. La force d'oscillateur de l'état fondamental de l'exciton est augmentée, au détriment de celles des transitions « bande à bande » correspondant aux états libres e-h [38, 39]. Le cas présenté par Spataru *et al.* [40] est

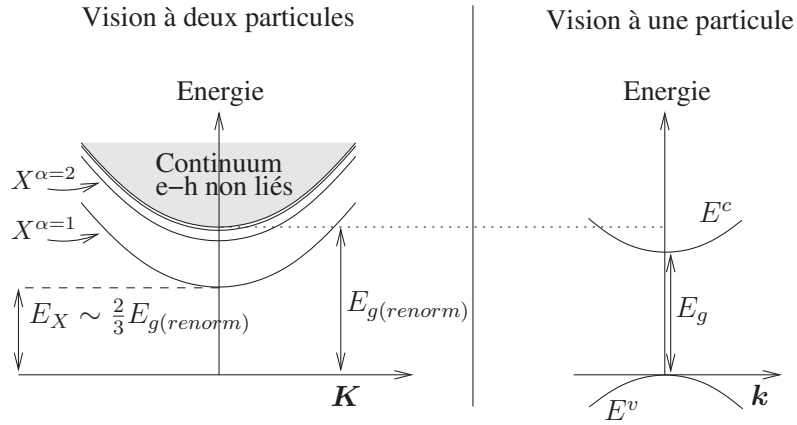


FIGURE 1.13 – États excitoniques et comparaison avec la représentation à une particule où les interaction entre porteurs de charges sont négligés.

très instructif. La Fig. 1.1.5 montre le spectre théorique de l'absorption d'un nanotube issu de leur modélisation. Le spectre en trait pointillé représente l'absorption

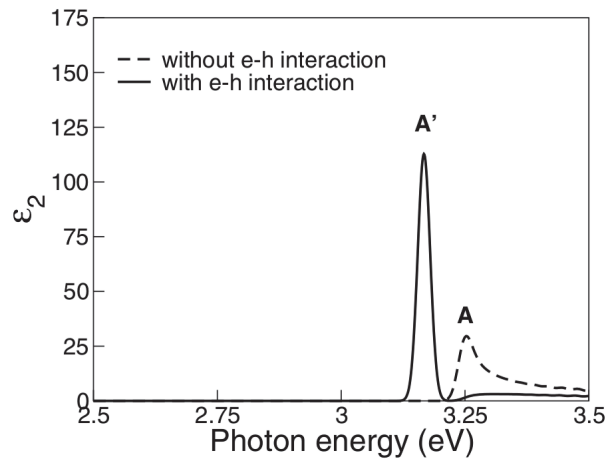


FIGURE 1.14 – Spectre d'absorption théorique d'un nanotube. Le pic A' est d'origine excitonique, tandis que le pic A provient des paires e-h libres. D'après [40].

des états e-h libres, et le spectre en trait plein représente l'absorption en présence de l'interaction e-h. On voit clairement l'apparition d'une résonance excitonique A' à plus basse énergie par rapport à la raie A des paires e-h libres. Ce renforcement de la raie A' est associé à la diminution du pic A, et représente l'absorption dominante de l'exciton par rapport à celle des paires libres.

Nous avons vu que l'énergie du gap est une fonction du diamètre du nanotube. Remarquons que l'énergie de liaison de l'exciton l'est aussi [41]. L'énergie des excitons est de fait très sensible au diamètre du nanotube. En plus de permettre d'envisager d'utiliser les nanotubes de carbone dans des applications aux gammes d'énergies très variées, cette dépendance énergétique en fonction du diamètre d_t du nanotube, couplée aux propriétés q1D de l'exciton, confèrent au nanotube un spectre optique

très structuré. Cela est visible sur la Fig. 1.15, qui montre la dépendance en d_t^{-1} de l'énergie de l'exciton 1D (une figure couramment désignée comme *Kataura plot*), juxtaposée à une carte d'excitation de la photoluminescence d'un ensemble de nanotubes. Sur cette dernière carte, on observe en ordonnée l'énergie d'excitation qui donne accès à l'énergie de l'exciton \tilde{S}_{22} , et en abscisse l'énergie de détection qui permet de déterminer l'énergie de l'exciton \tilde{S}_{11} . La sélectivité optique des nanotubes de carbone est telle qu'il est relativement aisé de repérer les différentes classes (n, m) présentes dans un échantillon de nanotube, en comparant ces deux types de figures.

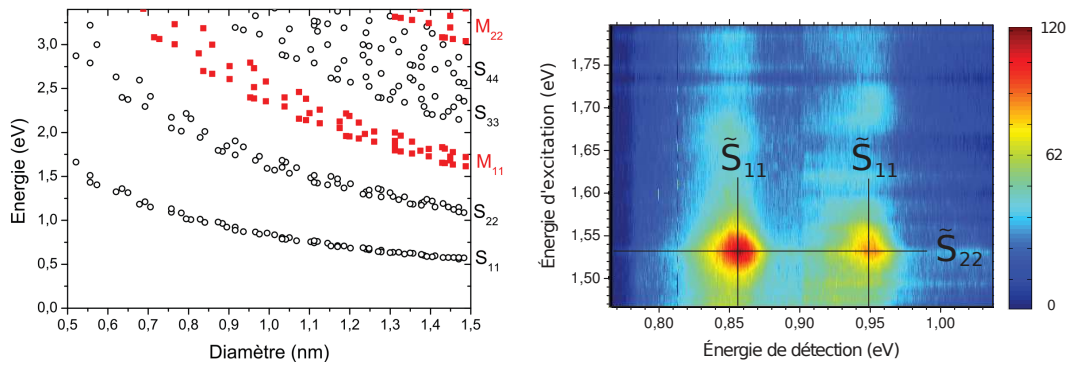


FIGURE 1.15 – **À gauche** : dépendance de l'énergie de l'exciton en fonction du diamètre du nanotube. D'après [30]. **À droite** : carte d'excitation de la photoluminescence d'un ensemble de nanotube de carbone.

1.1.6 Structure fine excitonique et règle de sélection de la recombinaison radiative de l'exciton

D'un point de vue expérimental il est très important de connaître quels états excitoniques sont optiquement accessibles, c'est-à-dire quelles transitions optiques sont autorisées par l'absorption ou l'émission d'un photon. C'est pourquoi il est intéressant de présenter la structure fine des états excitoniques.

Tout d'abord, la règle de sélection (1.27) sur les vecteurs d'onde électroniques se traduit pour l'exciton par $|\mathbf{K}| = |\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h| = |k_e - k_h| = 0$. Seuls les excitons possédant un moment cristallin nul ($\mathbf{K} = \mathbf{0}$) sont optiquement couplés¹.

Lorsqu'on souhaite déterminer la structure fine de l'exciton \tilde{S}_{11} , deux paires de sous-bande de conduction et de valence sont à considérer pour l'origine du trou et de l'électron. Pour une valeur de μ donnée, il s'agit des sous-bandes obtenues par symétrie $E_{\mu}^{c,v}(k_z) = E_{-\mu}^{c,v}(-k_z)$, ce qui conduit à quatre états excitoniques. En notant K la vallée associée à μ positif et K' celle pour laquelle μ est négatif, on

1. Nous verrons dans la partie 1.2.4 où nous discuterons de l'interaction entre les excitons et les phonons qu'un petit domaine autour de $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ tel que $\mathbf{K} = \mathbf{k}_{ph}$ où k_{ph} est le vecteur d'onde du phonon, est accessible aux transitions optiques.

peut écrire ces quatre états excitoniques (sans considération de spin) :

$$|e; K\rangle \otimes |h; K\rangle \equiv |KK\rangle, \quad (1.45a)$$

$$|e; K'\rangle \otimes |h; K'\rangle \equiv |K'K'\rangle, \quad (1.45b)$$

$$|e; K\rangle \otimes |h; K'\rangle \equiv |KK'\rangle, \quad (1.45c)$$

$$|e; K'\rangle \otimes |h; K\rangle \equiv |K'K\rangle, \quad (1.45d)$$

où e réfère à l'électron et h au trou. Ces notations K et K' font références à l'appartenance de l'état électronique à l'un des points K ou K' de la première zone de Brillouin du nanotube (voir Fig. 1.4 et Fig. 1.5).

La dégénérescence de spin des électrons et des trous conduit à l'apparition de quatre nouveaux états pour chacun des quatre états (1.45). Le produit de deux spins demi-entier est le produit de deux représentations de $SU(2)$: $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 0 \oplus 1$. Ainsi l'ensemble (1.45) conduit à 16 états, classifiables sous forme de singulet 0 et triplet 1 de spin. L'exciton \tilde{S}_{11} est donc *a priori* dégénéré 16 fois [42] avec :

$${}^0|v, w\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| (v, \uparrow)(w, \uparrow) \rangle + | (v, \downarrow)(w, \downarrow) \rangle], \quad (1.46a)$$

$${}^1|v, w, +1\rangle = | (v, \uparrow)(w, \downarrow) \rangle, \quad (1.46b)$$

$${}^1|v, w, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| (v, \uparrow)(w, \uparrow) \rangle - | (v, \downarrow)(w, \downarrow) \rangle], \quad (1.46c)$$

$${}^1|v, w, -1\rangle = | (v, \downarrow)(w, \uparrow) \rangle, \quad (1.46d)$$

où v et w valent soit K ou K' , et la notation ${}^s|v, w\rangle$ réfère au spin s de l'état de paire.

Déterminons maintenant parmi les 16 états (1.46) lesquels peuvent se désexciter en émettant un photon. La recombinaison radiative de l'exciton vers l'état fondamental du nanotube est gouvernée par les éléments de matrice du hamiltonien semi-classique :

$$\langle 0 | \mathcal{H}_{em} | \psi_X \rangle \propto \langle 0 | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \psi_X \rangle. \quad (1.47)$$

Dans le cadre d'une excitation en polarisation parallèle, ce hamiltonien conserve le spin de l'état initial lors de la transition vers l'état final. Puisque le « vide » est de spin nul, seuls les états appartenant au singulet de spin 0 peuvent être couplés au vide sous ce type d'excitation électromagnétique. Cette condition restreint les états susceptibles d'être excités (ou de se désexciter) radiativement au singulet de spin.

La règle de sélection $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ interdit l'excitation optique des excitons ${}^0|KK'\rangle$ et ${}^0|K'K\rangle$, étant donné que ceux-ci possèdent un moment cristallin non nul : $\mathbf{k}_e \neq \mathbf{k}_h$. En effet, pour ces excitons, l'électron et le trou ne sont pas dans la même vallée. Notons que la symétrie entre les deux configurations {électron \in vallée K ; trou \in vallée K' } et {électron \in vallée K' ; trou \in vallée K } conduit à la dégénérescence énergétique des excitons ${}^0|KK'\rangle$ et ${}^0|K'K\rangle$. Nous noterons ces excitons dégénérés X_K , noirs selon la règle de sélection $\mathbf{K} = \mathbf{0}$. En ce qui concerne les états ${}^0|KK\rangle$ et ${}^0|K'K'\rangle$, l'interaction entre l'électron et le trou provenant de la

même vallée sépare ces deux états en deux autres états, qualifiés de liant ${}^0|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}({}^0|K, K\rangle + {}^0|K', K'\rangle)$ et non liant ${}^0|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}({}^0|K, K\rangle - {}^0|K', K'\rangle)$. La condition de parité opposée entre l'état initial et l'état final d'une transition optique, induite par l'opérateur de dérivation impair \mathbf{p} du hamiltonien (1.47), implique que le seul état optiquement actif observable est l'état liant dont la parité est -1 [42] :

$${}^0|+\rangle \equiv X_B^1, \quad (1.48)$$

où B est l'abréviation de « *Bright* ». L'état anti-liant ${}^0|+\rangle$ n'est pas radiativement actif puisque sa parité est +1, et sera noté X_D où D est l'abréviation de « *Dark* ».

Ainsi sur les 16 états associés à l'état excitonique fondamental, un seul semble accessible par des expériences de spectroscopie optique en polarisation linéaire. Nous verrons dans la partie 1.2.2 qu'en réalité, certains de ces excitons noirs peuvent être rendus brillants par leurs interactions avec des défauts du nanotube, ou des phonons. Ceci complique la réponse optique du nanotube de carbone, mais permet également d'observer expérimentalement la hiérarchie entre les excitons X_K , X_B , X_D et les excitons du triplet de spin. La Fig. 1.16 montre cette hiérarchie énergétique entre ces excitons.

Nous discuterons davantage du rôle des excitons noirs dans la dynamique de recom-

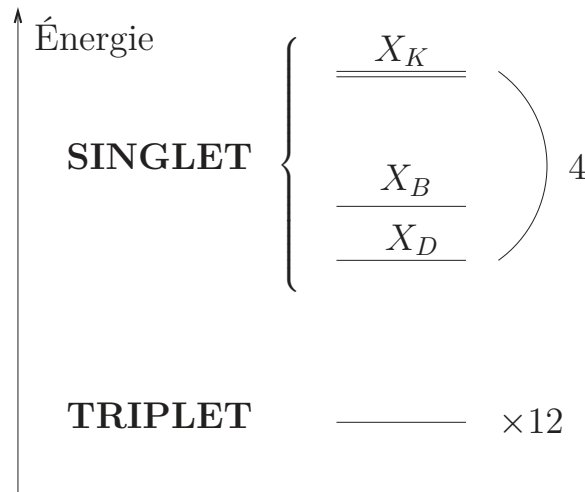


FIGURE 1.16 – Représentation de la hiérarchie énergétique de la structure fine excitonique.

binaison de l'exciton brillant dans la partie 1.2.2. Pour le moment nous souhaitons remarquer que l'état optiquement actif X_B , dit brillant, n'est pas l'état de plus basse énergie. En effet l'excitation minimale du nanotube est définie par des états noirs. La diffusion $X_B \rightarrow X_D$ au sein du singlet joue ainsi un rôle particulier en regard du rendement radiatif du nanotube.

1.2 Dynamique de recombinaison de l'exciton

Maintenant que les propriétés structurales, électroniques et optiques des nanotubes ont été décrites, nous allons présenter les nanotubes de carbone du point de

vue des nano-émetteurs. Le domaine d'énergie des photons émis par l'exciton \tilde{S}_{11} des nanotubes de carbone, s'étend du domaine optique (730 nm pour un diamètre de 0.5 nm) au domaine du proche infra-rouge (2 μm pour un diamètre de 1.5 nm), et offre ainsi un large panel d'applications possibles en nano-photonique. De plus, la fabrication des nanotubes de carbone est peu onéreuse, faisant de ces systèmes un matériau facilement accessible. Cependant, de nombreux phénomènes confèrent aux nanotubes un faible rendement radiatif, ce qui limite à l'heure actuelle les applications de ces systèmes modèles q1D, et génère de nombreux travaux sur cette problématique. Nous verrons dans le chapitre 3 de ce manuscrit qu'une voie possible pour adresser cette problématique est de coupler les nanotubes de carbone à des antennes plasmoniques.

Après avoir caractérisé le rendement radiatif des nanotubes de carbone, nous allons décrire les mécanismes de recombinaison de l'exciton afin de mettre en lumière les origines du faible taux d'émission de cet émetteur. Nous verrons en particulier qu'en plus d'effets intrinsèques à la physique des nanotubes, des facteurs environnementaux influent fortement sur le taux de recombinaison radiative de l'exciton. Ainsi, certaines sections (1.2.1, 1.2.2 et 1.2.3) seront en lien avec notre projet de couplage entre des nanotubes et des antennes plasmonique. D'autres sections (1.2.4 et 1.2.5) seront quant à elles davantage liées à nos expériences de spectroscopie qui ont permise d'étudier le biexciton dans les nanotubes de carbone (*cf.* chapitre 2), bien que cette distinction en fonction des chapitres n'est pas absolue.

Il est cependant nécessaire de préciser qu'au cours des prochains paragraphes, nous présenterons des aspects de la recombinaison de l'exciton qui ne sont pas tous indispensables à l'interprétation de nos résultats. Néanmoins, nous souhaitons présenter ces aspects puisqu'ils mettent en contexte nos expériences par rapport aux différentes problématiques qui concernent les nanotubes de carbone.

1.2.1 Rendement radiatif faible

La probabilité d'émission d'un photon par recombinaison d'un exciton est caractérisée par le rendement radiatif :

$$\eta = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_{NR}}, \quad (1.49)$$

où γ_R est le taux de désexcitation radiative de l'exciton, lié à son temps de vie radiatif intrinsèque $\tau_R = \frac{1}{\gamma_R}$, et γ_{NR} est son taux de désexcitation non-radiative (voir Fig. 1.17). Le taux γ_{NR} rend compte de l'occurrence de mécanismes de recombinaison non-radiative comme par exemple l'émission de phonons, une recombinaison sur un défaut non-radiatif ou encore le transfert de charges du nanotube vers l'environnement. Le rapport $\frac{1}{\gamma_R + \gamma_{NR}} = \tau_{exp}$ correspond ainsi au temps de relaxation, c'est-à-dire le temps effectif au bout duquel le nanotube retrouve son état fondamental après avoir été excité optiquement. Il est possible de mesurer τ_{exp} par exemple par des expériences de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps.

L'équation (1.49) peut être réécrite en terme de ces différentes temps caractéristiques :

$$\tau_{exp} = \eta \tau_R. \quad (1.50)$$

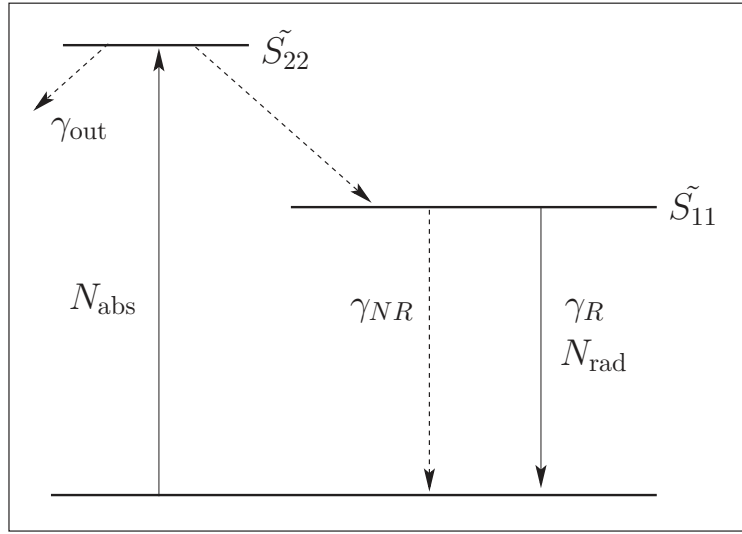


FIGURE 1.17 – Représentation du processus de photoluminescence du nanotube de carbone en compétition avec le processus de relaxation non radiative dont le taux est γ_{NR} .

L'évaluation de η est délicate. Une quantité moins difficile à évaluer expérimentalement est le rendement quantique (RQ) de photoluminescence d'un nanotube. Il est défini par le rapport entre le nombre de photons absorbés N_{abs} et le nombre de photons ré-émis N_{rad} par le nanotube (*cf.* Fig. 1.17). À noter que l'estimation du RQ s'effectue en excitant à plus haute énergie (absorption de \tilde{S}_{22}) que la luminescence des nanotubes (émission de \tilde{S}_{11}). Ceci introduit une dépendance du RQ en fonction du taux de désexcitation non-radiative γ_{21} entre l'exciton \tilde{S}_{22} et l'exciton \tilde{S}_{11} (*cf.* Fig. 1.17).

La première expérience, en 2002, capable de mesurer le RQ de photoluminescence du nanotube de carbone, a été peu encourageante en déterminant une valeur très faible, légèrement inférieure à 10^{-3} [6]. L'année suivante, une autre mesure du RQ a été réalisée et a conduit à une valeur de l'ordre de 10^{-3} [43]. Nous verrons par la suite que le RQ est en réalité très variable selon la méthode de fabrication du nanotube. L'isolement de ce dernier, par rapport à son environnement microscopique, induit également de fortes variations du RQ.

La mesure du rendement quantique RQ permet seulement de donner une borne inférieure à la valeur de η , puisque le taux de désexcitation non-radiative γ_{21} n'est pas connu. En effet, $\eta = \text{RQ}$ si $\gamma_{21} \gg \gamma_{\text{out}}$, où γ_{out} est le taux de désexcitation de l'exciton \tilde{S}_{22} vers tout autre état final que l'exciton \tilde{S}_{11} (*cf.* Fig. 1.17). Pour tenter d'obtenir une valeur plus précise de η , et donner les ordres de grandeurs des temps caractéristiques apparaissant dans (1.50), nous allons nous intéresser à l'évaluation expérimentale de τ_{exp} et au calcul théorique de τ_R .

Nous avons évoqué le fait que le temps de relaxation τ_{exp} peut être estimé de manière directe par des expériences de photoluminescence résolues dans le temps. En effet le temps de déclin de la photoluminescence correspond au temps caractéristique de relaxation de la population d'excitons photo-excités. La Fig. 1.18 montre le temps de déclin de la fluorescence d'un ensemble de nanotubes de carbone. Le temps τ_{exp}

est de l'ordre de la dizaine de picosecondes. La plupart des expériences recensées jusqu'en 2005² ont d'ailleurs montré que le temps de déclin de la photoluminescence des nanotubes de carbone varie de la dizaine à la centaine de picosecondes [44, 45, 46, 47].

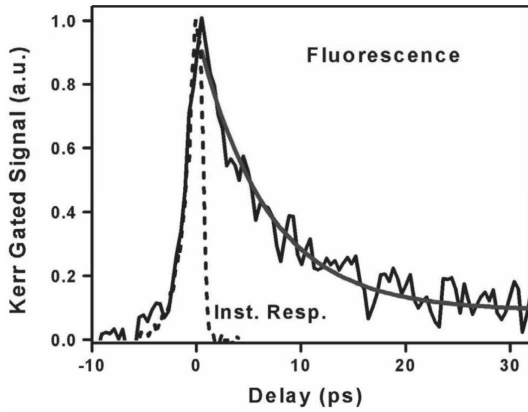


FIGURE 1.18 – Déclin de la fluorescence d'un ensemble de nanotubes de carbone. La courbe épaisse et lisse correspond à l'ajustement d'une exponentielle décroissante. Le trait pointillé correspond à la réponse impulsionnelle du système. D'après [47]

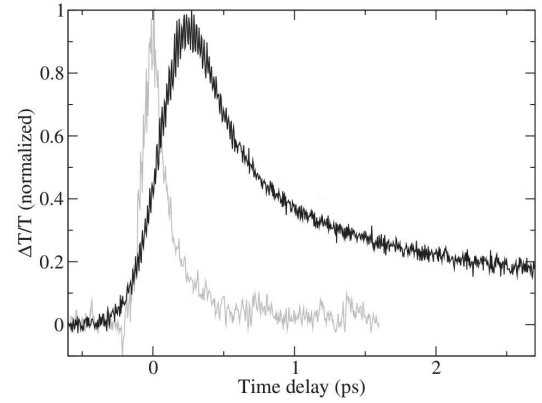


FIGURE 1.19 – Signal pompe-sonde résolu en temps de nanotubes de carbones. Relaxation de la transition excitonique \tilde{S}_{11} à une longueur d'onde de 1550 nm (en noir) et de la transition excitonique \tilde{S}_{22} à une longueur d'onde de 844 nm (en gris). D'après [48].

L'évaluation de τ_{exp} peut également être obtenue par des expériences de type pompe-sonde résolues en temps. Elles sont particulièrement adaptées au cas précis où $\eta \ll 1$. En effet elles permettent d'avoir accès au temps de vie de l'exciton par des techniques d'absorption et ne nécessitent pas de collecter les photons émis par le nanotube. La Fig. 1.19 montre le signal non-linéaire obtenu par ce type d'expériences sur un ensemble de nanotubes. La variation de transmission normalisée est représentée en fonction du délai entre l'impulsion de pompe et l'impulsion de sonde. La décroissance du signal à une longueur d'onde de 844 nm (en gris) représente la relaxation de la population d'exciton \tilde{S}_{22} , pompée par la première impulsion laser. La décroissance du signal à 1550 nm (en noir) représente la relaxation de la population de l'exciton \tilde{S}_{11} , qui a été créé en premier lieu par la relaxation des excitons \tilde{S}_{22} . Le temps de relaxation τ_{exp} de l'exciton \tilde{S}_{11} apparaît extrêmement rapide : de l'ordre de la picoseconde ou de la dizaine de picosecondes [48]. Une autre expérience de type pompe-sonde a observé un temps de relaxation de l'exciton \tilde{S}_{11} de l'ordre de la dizaine de picosecondes [49].

La variabilité du temps caractéristique τ_{exp} d'une expérience à une autre (sur un ordre de grandeur), ou d'un nanotube à l'autre au sein d'une même expérience, est corrélée aux fortes variations du rendement radiatif. Remarquons pour le moment

2. Nous verrons que des techniques de fabrication différentes ont, par la suite, permis d'étendre le temps de vie excitonique.

que ceci présume une forte dépendance des propriétés excitoniques avec l'environnement du nanotube.

Ces résultats sur la valeur de τ_{exp} et ses variations en fonction de l'environnement du nanotube, sont appuyés par des calculs *ab initio*. Ces derniers ont déterminé des temps de décroissance de la fluorescence d'environ 150 ps dans un nanotube parfait (sans défaut et sans environnement), contre 10 ps dans un nanotube comportant des défauts qui localisent l'exciton [50]. La localisation de l'exciton assure que le paquet d'onde associé possède des composantes respectant la règle de sélection optique ($\mathbf{K} \approx \mathbf{0}$), ce qui diminue significativement le temps de vie excitonique.

Il nous reste à discuter de la valeur de τ_R . Celle-ci ne peut être mesurée directement. Le temps de vie intrinsèque de recombinaison d'un seul exciton a été calculé comme étant de l'ordre de la centaine de nanosecondes [47], à température ambiante. D'autres calculs théoriques plus aboutis que ceux de la référence [47] ont déterminé le temps de vie τ_R . Par exemple, en prenant en compte la distribution des excitons dans l'espace des \mathbf{K} (dont seule une petite proportion s'accorde à la règle de sélection optique $\mathbf{K} \approx \mathbf{0}$) ainsi qu'une distribution d'excitons brillants et noirs thermalisés à température ambiante, le temps de vie τ_R est évalué à la dizaine de nanosecondes [51].

Les calculs théoriques de τ_R et les mesures expérimentales de τ_{exp} permettent d'estimer le rendement radiatif η comme étant de l'ordre de 10^{-3} . Nous avons mentionné le fait que le temps de relaxation τ_{exp} est fortement augmenté lorsque le couplage du nanotube avec l'environnement est diminué. Ceci laisse présumer que la limite $\tau_{exp} \approx \tau_R$, c'est-à-dire $\eta \approx 1$, puisse être approchée en isolant le nanotube de son environnement. Cependant, des interactions et des canaux de désexcitation non-radiative, intrinsèquement liés à la physique interne du nanotube, limitent également le rendement radiatif du nanotube. Nous allons passer en revue les propriétés de l'exciton, en particulier ses interactions au sein du nanotube (interactions exciton-exciton et exciton-phonon) et ses couplages avec l'environnement, pour montrer comment ces différentes interactions affectent son rendement radiatif.

1.2.2 Excitons noirs

La description du spectre de l'exciton dans la partie 1.1.6 a abouti au fait que sur les 16 excitons \tilde{S}_{11} , un seul est brillant. En ce qui concerne le rendement radiatif du nanotube, le couplage entre l'exciton brillant et les autres excitons est très important. Le couplage singulet-triplet est extrêmement faible puisque le couplage spin-orbite est peu efficace dans le réseau d'atome de carbone [52], tandis que le couplage singulet-singulet est possible par la modification de parité par mélange des bandes excitoniques [53]. Le rôle des défauts est de briser les symétries différenciant les excitons X_B et X_D [54, 55]. Ainsi, le couplage entre l'exciton brillant et les excitons noirs du singulet domine.

De plus, parmi les excitons du singulet, les excitons X_K inter-vallée sont très énergétiques à cause de leur moment cristallin intrinsèque non nul, et seul l'exciton noir

X_D possède une énergie plus basse que l'exciton brillant X_B (cf. Fig. 1.16). L'état noir X_D apparaît donc particulier, puisqu'il peut être peuplé par la désexcitation de l'exciton brillant.

Nous allons nous concentrer sur le couplage le plus critique en ce qui concerne le rendement radiatif du nanotube : le couplage entre l'exciton brillant et l'exciton noir X_D . Nous présentons néanmoins sur la Fig. 1.20 un schéma de la structure fine de l'exciton, qui résume la hiérarchie entre tous les excitons. Cette figure donne également une sélection de quelques articles clés qui ont permis la détection et la caractérisation des excitons noirs³.

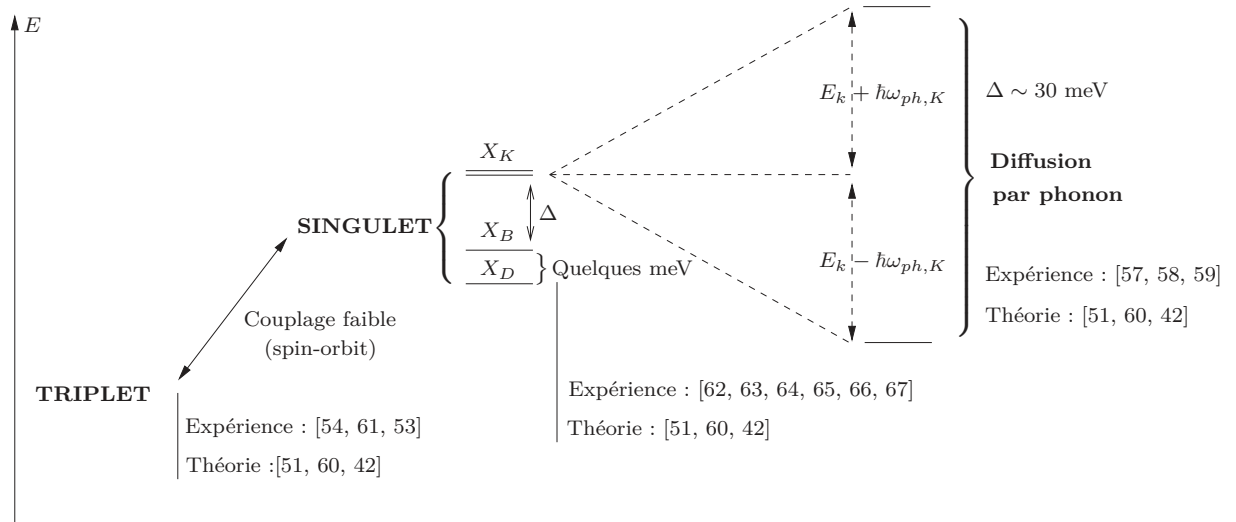


FIGURE 1.20 – Schéma de la structure fine de l'exciton du nanotube de carbone.

Couplage $X_B - X_D$

La détection expérimentale indirecte de l'exciton X_D a été réalisée la même année par Mortimer *et al.* [63] et Berger *et al.* [67], à travers des études en température de la photoluminescence du nanotube de carbone. La Fig. 1.21 montre la dépendance en température du taux de recombinaison $\gamma_0 = \tau_{exp}^{-1}$ de l'exciton (comprenant les contributions radiatives et non-radiatives) et de l'intensité de la photoluminescence de nanotubes de la chiralité (9,4). Le taux γ_0 (Fig. 1.21(a)) évolue très peu jusqu'à 40 K, puis augmente linéairement avec la température jusqu'à température ambiante. L'intensité de photoluminescence (Fig. 1.21(b)) augmente quant à elle très fortement jusqu'à 50 K puis diminue plus lentement jusqu'à température ambiante. La différence flagrante d'évolution entre le taux de recombinaison de l'exciton et le nombre de photons émis (intensité de photoluminescence) suggère que des processus non-radiatifs efficaces sont en jeu. Ces observations ont conduit à la détection indirecte de l'exciton noir X_D .

3. Une étude très récente combinant des mesures pompe-sonde et des mesures de photoluminescence résolue en spin [56], a permis de déterminer une caractéristique particulièrement intéressante du triplet d'excitons : celui-ci a une durée de vie de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Le nanotube possède donc des états excitoniques dont la durée de vie est très longue comparée aux temps caractéristiques de relaxation d'énergie déjà évoqués.

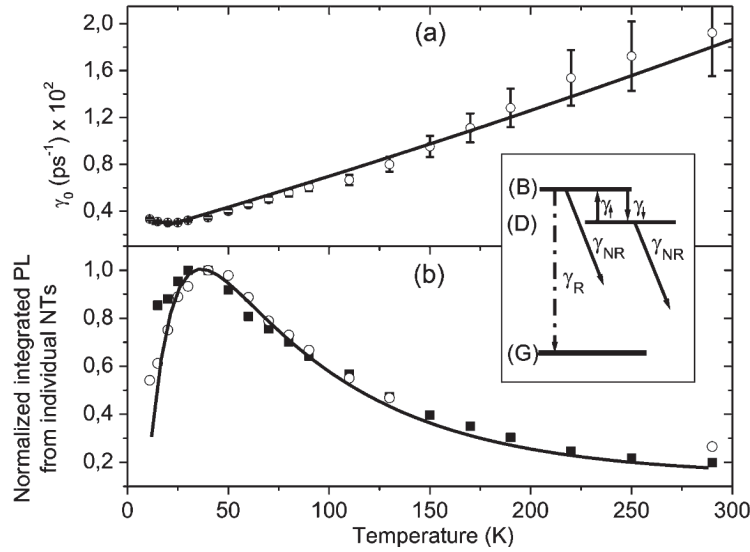


FIGURE 1.21 – (a) Dépendance en température du taux de recombinaison γ_0 de l’exciton (cercles ouverts). (b) Dépendance en température de l’intensité intégrée temporellement (carrés pleins) de la photoluminescence résolue en temps de nanotubes de la chiralité (9,4) et son équivalent en excitation continue (cercles ouverts). Le trait plein dans (a) et (b) est un ajustement avec le modèle à trois niveaux (présenté dans l’encart de cette figure) : état fondamental, exciton noir X_D et exciton brillant X_B par ordre croissant d’énergie. D’après [67].

Le modèle à trois niveaux, comprenant le vide, l’exciton noir X_D et l’exciton brillant X_B , permet de reproduire (en trait plein) l’allure des dépendances observées sur la Fig. 1.21. À très basse température (~ 10 K) la population d’exciton est dans l’état de moindre énergie : l’exciton noir X_D . Avec l’augmentation de la température, l’énergie thermique favorise la diffusion de l’état X_D vers l’état X_B (représenté par le taux γ_t sur l’encart de la Fig. 1.21), et l’intensité de photoluminescence augmente avec le nombre d’excitons brillants. Pour des températures supérieures à 50 K, le couplage exciton-phonon (*cf.* partie 1.2.4) devient important et ouvre un canal de désexcitation non-radiative efficace. Ce dernier conduit à l’augmentation de γ_0 et à la réduction de l’intensité de photoluminescence.

Berger *et al.* ont estimé l’écart en énergie entre X_D et X_B à 3.5 meV pour des nanotubes de 1.1 nm de diamètre [67]. Ceci correspond à l’énergie thermique pour une température d’environ 40 K, en accord avec le changement de comportement observé sur la Fig. 1.21. Mortimer *et al.* ont quant à eux estimé cet écart comme étant d’un 1 meV pour un diamètre de nanotube de 1.1 nm et 5 meV pour un diamètre de nanotube de 0.8 nm.

La détection directe de X_D par spectroscopie optique, *a priori* interdite, a également conduit à une estimation de l’écart énergétique de quelques meV entre X_B et X_D . Cette détection nécessite l’utilisation d’un champ magnétique qui mélange partiellement les excitons noirs et brillants et rend l’exciton X_D partiellement brillant⁴

4. Le mélange des bandes excitoniques implique que les bandes initialement optiquement non-actives deviennent partiellement active [60] : une petite partie de la force d’oscillateur de l’exciton

[62, 65, 64].

La relaxation de la population de X_B vers l'état X_D est un facteur déterminant dans le faible rendement radiatif du nanotube à basse température [68]. Cette relaxation n'est néanmoins pas spontanée et nécessite l'activation, sur des défauts du nanotube, des diffusions entre X_B et X_D assistées par phonons. Ces défauts (internes ou externes au nanotube) ont par ailleurs de nombreuses influences sur le rendement radiatif du nanotube, comme nous allons le voir dans les prochains paragraphes.

1.2.3 Sensibilité au désordre interne et environnemental

La sensibilité de l'exciton aux défauts internes aux nanotubes ou environnementaux (défauts externes), ouvre plusieurs problématiques dans le cadre de nos travaux. La première est celle de la forte variabilité des propriétés d'émission du nanotube en fonction des paramètres de fabrication ou environnementaux. La seconde problématique concerne la localisation de l'exciton induite par le désordre.

Nous sommes intéressés par ces sujets dans le cadre du couplage des nanotubes aux antennes plasmoniques, qui modifient l'environnement électromagnétique du nanotube. En particulier, le caractère q1D ou q0D et la longueur de cohérence de l'exciton peuvent avoir un rôle dans l'intensité du couplage nanotube-antenne, dans la mesure où la superposition spatiale du nanotube avec l'antenne peut être seulement partielle. En effet, la dimension moyenne des antennes que nous utiliserons est de l'ordre de la longueur des nanotubes de carbone étudiés (~ 500 nm).

D'une façon plus générale, présenter les effets des défauts internes et externes sur la luminescence des nanotubes, nous permettra d'introduire des comportements classiques rencontrés lors d'expériences de spectroscopie de photoluminescence.

Le nanotube de carbone : un environnement complexe

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de multiples techniques de fabrications ont été développées comme les méthodes par ablation laser ou à arc électrique, par voie chimique comme les méthodes HiPCo (high pressure CO conversion), CoMoCat (Cobalt Molybdène Catalyst) ou encore la technique HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). La spectroscopie de photoluminescence est une des techniques les plus classiques pour caractériser les nanotubes fabriqués par ces différentes méthodes. Cette technique a permis de montrer une grande variabilité de réponse des nanotubes en fonction des méthodes de fabrication et de leur environnement physico-chimique [69]. Cette variabilité est attribuée aux défauts du nanotube (structuraux, molécule adsorbée, etc...) et au couplage électromagnétique et/ou mécanique du nanotube avec son environnement microscopique.

D'une façon générale, les défauts non contrôlés et les interactions du nanotube avec l'environnement ont tendance à atténuer son émission de lumière, voir la supprimer. Cette extinction peut être étendue au nanotube entier, ou localisée en certains sites

ton brillant est distribuée aux excitons noirs. Si la population d'exciton est thermalisée avant sa recombinaison, une émission de faible intensité à l'énergie de l'exciton noir devenu « faiblement brillant » doit alors être observable.

optiquement non-actifs qualifiés de *quenching sites*.

Il est important de comprendre les origines et les mécanismes de cette extinction. Ceci pourrait permettre de converger vers des techniques de fabrication, d'isolement ou de contrôle de l'environnement du nanotube (par exemple avec des antennes plasmoniques), propices à l'augmentation significative du rendement radiatif η . Nous allons discuter de ces mécanismes au travers des deux sous-sections suivantes : dans la première nous introduirons les effets des défauts internes du nanotube ; dans la seconde, nous considérerons les effets du couplage de l'exciton avec l'environnement.

Défauts internes du nanotube

Le contrôle des défauts lors de la fabrication de nanostructures est un Graal en soi. Dans le cas des nanotubes de carbone, la quasi-unidimensionnalité implique par ailleurs une forte sensibilité des états électroniques au désordre topologique interne du nanotube. Ces défauts structuraux (pentagones, heptagones, rehybridation des liaisons sp^2 en sp^3 , lacune, ou substitution d'atome) modifient les propriétés électroniques du nanotube, jusqu'à sa structure de bande [70, 71], tout en modifiant l'environnement électromagnétique local au sein du nanotube.

Ainsi le potentiel effectif V_{eff} dans lequel évoluent les porteurs de charge peut être très variable au sein du nanotube et en particulier présenter des minima le long du nanotube, qui agissent pour les états électroniques comme des pièges (voir Fig. 1.22) qui conduisent à la localisation de l'exciton.

Plusieurs études tendent à montrer que la réduction du nombre de défauts permet

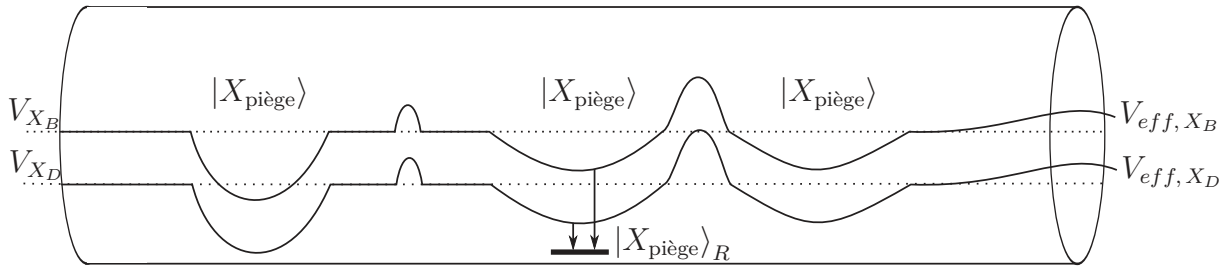


FIGURE 1.22 – Représentation du potentiel effectif V_{eff} formant pour les états électroniques des pièges $|X_{piège}\rangle$. Est représenté un état $|X_{piège}\rangle_R$ optiquement actifs, induit par un défaut, vers lequel les excitons peuvent se désexciter.

d'augmenter la photoluminescence du nanotube. Par exemple, Sarpkaya *et al.* [72] ont comparé le temps de vie des excitons dans différents nanotubes suspendus dans l'air. Ils ont déterminé que la réduction du nombre de sites comportant du carbone amorphe (un défaut structural) le long du nanotube - par une méthode de fabrication à basse température du nanotube [73, 74] - permet d'étendre significativement le temps de relaxation de l'exciton, jusqu'à atteindre l'échelle de la nanoseconde.

Wang *et al.* [47] ont également remarqué que les défauts internes induisent des effets de localisation sur des sites optiquement non-actifs, avec des temps de vie potentiellement plus grands que pour les états brillants. Remarquons que dans des polymères q1D étudiés antérieurement aux nanotubes de carbone, l'absence quasi-totale de défauts a été atteinte, augmentant le temps de recombinaison d'un facteur 4 par

rapport à un polymère q1D comportant des défauts [75]. Ces longs temps de recombinaison sont associés à des temps de vie de l'ordre de la nanoseconde [75].

Les différentes origines des mécanismes qui tendent à faire des défauts des sites d'extinction de la luminescence du nanotube ne sont pas encore claires. On peut mentionner l'exemple déjà cité dans la section 1.2.2, qu'est la diffusion assistée par phonons de l'exciton brillant vers l'exciton noir de plus basse énergie X_D [46]. Cette diffusion entre excitons noirs et brillants n'est pas un mécanisme spontané et elle nécessite en particulier la présence de défauts [76] qui mélangent les états excitoniques.

Le tour de force qu'est la création contrôlée de défauts optiquement actifs a été réalisé récemment par Piao *et al.* [55]. Ils ont inséré un défaut sp^3 dans le réseau sp^2 du carbone en introduisant un cycle aromatique sur le nanotube de carbone. Contrairement au cas précédents, l'amplitude du signal de photoluminescence sur ce site du nanotube est augmentée de plus d'un ordre de grandeur. L'adsorption d'impuretés chargées (molécules dopantes) a également montré la possibilité de création d'états localisés optiquement actifs, dont l'énergie est inférieure au gap du nanotube et pour lesquels on observe une variation spectrale de la raie d'émission [77, 78, 79]. Il apparaît alors que l'émission provient d'un état dont l'énergie est inférieure à celle de l'exciton noir X_D [80] (représenté par $|X_{\text{piège}}\rangle_R$ sur la Fig. 1.22). Ces cas particuliers de défauts contrôlés sont rares et s'opposent au cas des défauts non contrôlés précédemment introduits.

Il semble donc que la réduction de dimensionnalité $1D \Rightarrow 0D$ de l'exciton sur un défaut optiquement actif est favorable à la recombinaison radiative de l'exciton en privilégiant le canal de désexcitation :

$$|X_B\rangle \xrightarrow{\text{défaut}} |X_{\text{piège}}\rangle_R \xrightarrow{\text{radiatif}} |0\rangle, \quad (1.51)$$

devant le canal

$$|X_B\rangle \xrightarrow{\text{défaut}} |X_D\rangle \xrightarrow{\text{non-radiatif}} |0\rangle, \quad (1.52)$$

où $|0\rangle$ est l'état fondamental du nanotube (vide d'excitation).

L'effet du piégeage sur un défaut optiquement actif est double. D'une part, si l'énergie du piège est plus basse que l'énergie de l'exciton noir, alors l'état excitonique de plus basse énergie est localement brillant et non plus un exciton noir (voir Fig. 1.22). D'autre part, la localisation de l'exciton dans l'espace réel engendre un paquet d'ondes possédant une large distribution de \mathbf{K} , dont les composantes au centre de zone vérifient la règle de sélection optique $\mathbf{K} = \mathbf{0}$. Ces deux effets combinés sont bénéfiques pour le rendement radiatif du nanotube.

Couplage à l'environnement

Nous avons vu que les défauts structuraux des nanotubes sont en partie responsables de la variabilité de leur réponse optique. On peut néanmoins espérer significativement diminuer le nombre de défauts ou contrôler leur caractère radiatif avec le progrès des techniques de fabrication. Cependant, la maîtrise du couplage du nanotube avec son environnement microscopique est une tâche encore plus difficile. Cette sous-section est consacrée à la description de ces mécanismes d'interaction

nanotube-environnement, dont les origines sont multiples.

Nous discuterons d'abord des effets de l'environnement sur l'intensité de photoluminescence, puis sur la largeur de raie d'émission des excitons. Nous concluons sur les origines du phénomène de clignotement⁵ et de diffusion spectrale⁶.

Historiquement, les nanotubes ont tout d'abord été fabriqués sous forme de fagots [3]. Le signal de photoluminescence de nanotubes en fagots est très faible à cause des interactions entre nanotubes. Des échanges de charges ont lieu entre eux, et la présence de chiralités métalliques détruit la photoluminescence du fagot. De plus, la structure de bande des nanotubes est modifiée par la présence de leurs voisins, ce qui entraîne une variabilité des énergies des transitions excitoniques au sein du fagot, en plus des variations dues à la présence de différentes chiralités semiconductrices. Le faible signal de photoluminescence est alors caractérisé par un élargissement inhomogène important.

La séparation des nanotubes les uns des autres est apparue comme une nécessité pour l'obtention d'un signal de photoluminescence et l'étude de leurs propriétés optiques.

Pour isoler les nanotubes les uns des autres et minimiser leurs interactions avec les espèces chimiques environnantes, les nanotubes sont isolés en micelles avec un composé comportant une tête hydrophile et une tête hydrophobe liée au nanotube de carbone. La Fig. 1.23(a) montre le signal pompe-sonde résolu en temps provenant d'une part de nanotubes agrégés et d'autre part de nanotubes isolés en micelles.

Pour les nanotubes agrégés (carrés pleins), le signal diminue de 95% pour un délai

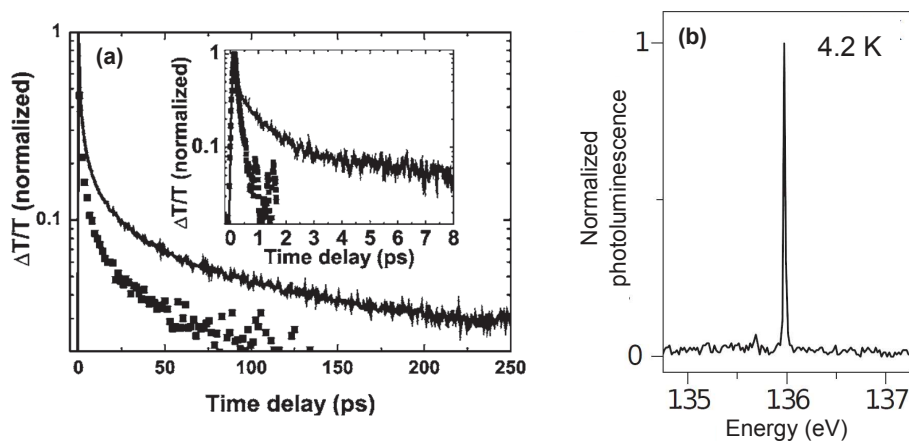


FIGURE 1.23 – (a) Signal pompe-sonde résolu en temps de nanotubes agrégés (carrés pleins) et de nanotubes isolés en micelles (trait plein). D'après [81] (b) Photoluminescence de nanotube suspendu dans l'air. D'après [82].

de 15 ps entre les impulsions de pompe et de sonde. Pour les nanotubes isolés en micelles (trait plein), le même niveau de signal est atteint au bout de 85 ps. La dynamique de relaxation dans les nanotubes isolés en micelles apparaît sensiblement plus lente que celle des nanotubes agrégés : d'un facteur 10 [81] à 100 [83].

5. Arrêt répétés de l'émission des excitons par intermittence

6. Déplacement énergétique de la raie excitonique

La formation de micelles isole en partie l'exciton de l'environnement et augmente le temps de relaxation de l'exciton. En partie seulement. En effet, malgré l'isolement en micelle, le nanotube reste en interaction avec, par exemple, le solvant dans lequel il est mis en solution ou encore le surfactant utilisé pour empêcher l'agrégation des nanotubes en fagots. La dépendance significative du niveau de signal de photoluminescence en fonction du type de surfactant [84] ou du pH du solvant (présence d'ion H^+) [46] en est l'exemple.

Comme nous l'avons indiqué, l'isolement du nanotube modifie également la largeur de raie de son émission. La largeur typique de la raie de photoluminescence de l'exciton aux températures cryogéniques pour un nanotube isolé en micelle et déposé sur un substrat est de quelques meV. La Fig. 1.23(b) montre la raie de photoluminescence d'un nanotube suspendu dans l'air. La largeur de cette raie est de quelques dizaines de μeV , soit deux ordres de grandeurs plus faible que celle d'un nanotube déposé sur un substrat. Un indice sur l'origine de ces différences peut être extrait du temps de vie de l'exciton. Nous avons vu dans la section 1.2.1 que le temps de vie radiatif de l'exciton est de l'ordre de la nanoseconde, ce qui correspond à une largeur de raie de l'ordre du μeV . Ceci indique que la contribution dominante à la largeur de raie de quelques dizaines de μeV (Fig. 1.23(b)), provient de processus déphasants qui agissent à l'échelle de la centaine de pico-secondes. L'isolement du nanotube dans l'air semble donc conduire à une augmentation du temps de relaxation de la cohérence de deux à trois ordres de grandeur.

Ajoutons que les propriétés de l'exciton comme son énergie de liaison, sa taille et sa force d'oscillateur dépendent de la constante diélectrique ϵ du milieu environnant. En effet, il est prévu théoriquement que l'énergie de liaison de l'exciton varie en $\epsilon^{-1.4}$ [34], ce qui a pu être observé par Chiasi *et al.* [85]. Leur expérience a consisté à placer un nanotube unique suspendu dans une chambre à vide, puis d'injecter un gaz d'éthanol. A une densité critique de gaz, l'éthanol s'adsorbe en masse sur le nanotube et modifie l'environnement diélectrique du nanotube. Ils ont observé que les énergies des transitions optiques varient avec la pression du gaz.

Pour conclure cette discussion sur l'interaction du nanotube avec son environnement, nous souhaitons présenter les phénomènes de clignotement (*blinking* en anglais) et de diffusion spectrale.

La Fig. 1.24 présente l'évolution de la photoluminescence de nanotubes uniques déposés sur un substrat de silicium.

On distingue deux types de comportement de la raie d'émission du nanotube (Fig. 1.24(a)). Le premier (type A) montre une raie Lorentzienne fine dont la largeur est d'environ 1 meV. Le second (type B) présente une raie trois à quatre fois plus large comportant plusieurs maxima. La forme de cette raie s'apparente à la superposition de plusieurs Lorentziennes. On pourrait assigner ce type de raie à l'émission d'un ensemble de quelques nanotubes agrégés. Cependant, l'évolution temporelle de l'énergie d'émission montre que ces différents maxima proviennent du phénomène de diffusion spectrale. En effet, on observe sur la Fig. 1.24(c) que l'énergie d'émission du nanotube de type B varie de quelques meV pour des durées de l'ordre de la seconde. Sur l'échelle du temps d'intégration d'un spectre (Fig. 1.24(a)), ces variations conduisent à la formation d'une raie présentant plusieurs maxima. À l'opposé,

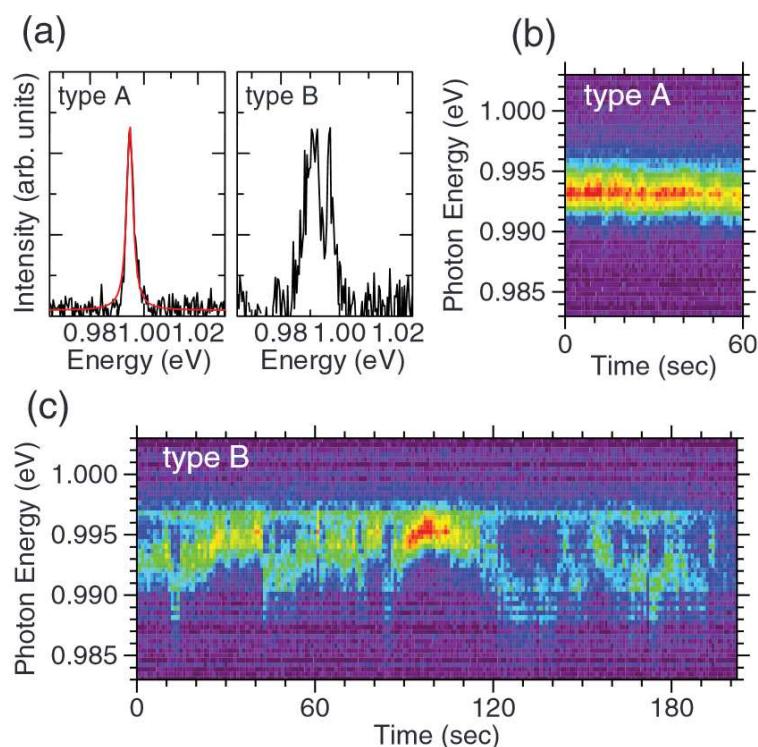


FIGURE 1.24 – Photoluminescence à 40 K de deux nanotubes uniques provenant du même échantillon qui se différencient par leur comportement expérimental : type A et B (a) . Évolution temporelle de l'énergie de détection de la photoluminescence du nanotube présentant le comportement de type A (b) et B (c). D'après [86]

l'énergie d'émission du nanotube de type A reste constante à l'échelle de la minute (Fig. 1.24(b)), ce qui conduit à un spectre intégré Lorentzien.

On remarque également sur la Fig. 1.24(b) que l'intensité de la photoluminescence du nanotube de type A reste constante dans le temps. En revanche, l'intensité d'émission du nanotube de type B varie fortement dans le temps (Fig. 1.24(c)). Elle est significativement plus intense sur l'intervalle de temps [90 ; 110] secondes que durant le reste de l'intervalle de temps présenté sur cette figure. Ces diminutions parfois complètes de l'intensité du signal émis correspondent au phénomène de clignotement.

L'origine la plus probable de ces effets est la présence de charges aux alentours du nanotube qui modifient l'énergie d'émission de l'exciton par effet Stark. La présence d'une charge environnante peut également localiser l'exciton dans un piège électrostatique et conduire à l'extinction de la luminescence. La recombinaison de charges environnantes ou leurs fluctuations spatiales peuvent conduire à un cycle et expliquer les variations temporelles de ces effets.

Caractère q1D ou q0D de l'exciton et diffusivité

À la suite de la discussion concernant la localisation de l'exciton sur des défauts optiquement actifs ou des sites d'extinctions, se pose la question de la dimensionnalité q1D ou q0D de l'exciton dans le nanotube de carbone. Rappelons que ce point

nous intéresse dans le cadre du couplage d'un nanotube à une antenne dont la dimension est inférieure à la longueur du nanotube.

Les défauts internes au nanotube et son couplage à l'environnement ont tendance à localiser les excitons. Puisqu'il est très difficile d'obtenir un système q1D sans aucun défaut et totalement isolé de son environnement, les exemples de délocalisation de l'exciton dans les systèmes q1D sont très rares [87]. Une étude récente de photoluminescence de champ proche a permis d'étudier la distribution spatiale de la photoluminescence le long du nanotube de carbone [88]. Dans cette expérience, l'excitation locale du nanotube est effectuée par le champ proche d'une nano-pointe métallique. Le déplacement de la pointe métallique le long du nanotube permet d'étudier les variations spatiales de l'intensité du signal de photoluminescence.

La Fig. 1.25 montre le type de carte de photoluminescence que cette technique permet d'obtenir sur un nanotube unique isolé en micelle. Les spectres de photolu-

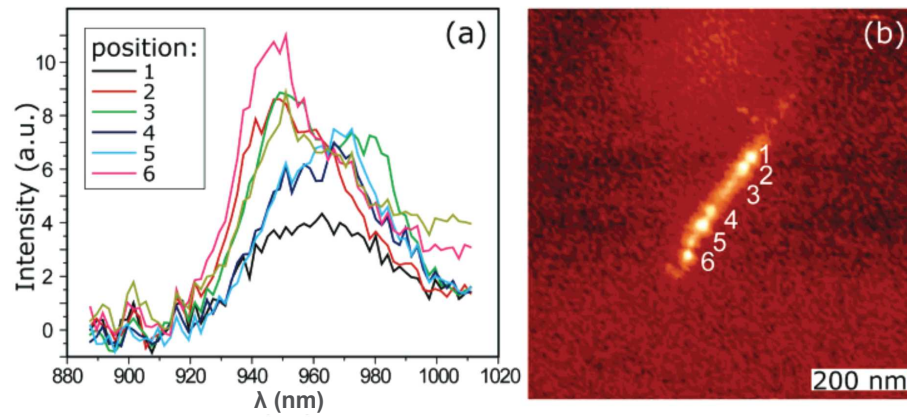


FIGURE 1.25 – Spectres de photoluminescence (a) observés en chacun des points repérés sur la carte de photoluminescence (b) d'un nanotube unique. D'après [88]

minescence (Fig. 1.25(a)) observés en chacun des points numérotés de 1 à 6 sur la Fig. 1.25(b), montrent des raies d'émission dont l'intensité et la position spectrale changent. On distingue sur la Fig. 1.25(b) l'alternance sur 400 nm entre les points luminescents et des points sombres. Cette inhomogénéité spatiale du signal de photoluminescence est le signe de la localisation de l'exciton. Les variations spectrales d'un point luminescent à un autre sont quant à elles le signe de la sensibilité des propriétés des excitons aux défauts internes et/ou externes qui les localisent. Selon la nature du couplage au défaut, l'exciton se recombine de façon radiative (comme c'est le cas au niveau des points numéroté de 1 à 6) ou sa luminescence peut être supprimée (sites d'extinction).

D'autres exemples de localisation de l'exciton ont déjà été introduits dans ce chapitre. En particulier dans les nanotubes comportant peu de défauts et suspendus dans l'air, comme ceux présentés sur la Fig. 1.23(b) ou ceux étudiés par Sarpkaya *et al.* [72]. L'observation de ces raies d'émission fines associées à des temps de recombinaison longs (de l'ordre de la nanoseconde), provient *a priori* de l'émission d'excitons localisés q0D. En effet, la localisation de l'exciton sur des défauts internes optiquement actifs peut réduire l'occurrence de processus déphasants (qui élargissent la raie d'émission) induit par l'exploration diffusive de plusieurs *quenching* sites [82]. Des

études de photoluminescence de champ proche sur nanotubes suspendus dans l'air pourraient apporter de précieuses informations sur la localisation de l'exciton par des défauts internes uniquement.

Nous avons mentionné l'existence de processus diffusifs qui permettent à l'exciton d'explorer plusieurs *quenching* sites avant sa recombinaison. En effet, les processus diffusifs exciton-exciton (*cf.* section 1.2.5) contribuent à la mobilité de l'exciton, ce qui le conduit à explorer de nombreux sites d'extinction [89]. La longueur de diffusion L_X de l'exciton dans un nanotube de carbone varie entre 100 nm [89, 90] et 200 nm [91], elle dépend également de l'environnement du nanotube [84]. Ainsi la présence d'un *quenching* site peut produire l'extinction de la luminescence du nanotube sur une centaine de nm [90], et la distance entre deux *quenching* sites apparaît donc importante en regard du taux d'émission du nanotube. Hertel *et al.* ont d'ailleurs montré que le rendement quantique⁷ (RQ) de photoluminescence du nanotube peut être exprimé comme une fonction de la longueur de diffusion de l'exciton et de la distance moyenne d entre sites d'extinction (qui vaut approximativement 100 nm dans leurs échantillons) : $RQ \propto (d/L_X)^2$ [92].

Dans la même étude, ces auteurs ont montré expérimentalement et théoriquement que le RQ dépend de la longueur du nanotube : il vaut environ 1% pour des nanotubes dont la longueur varie entre 600 et 1000 nm, il diminue fortement lorsque la longueur du nanotube de carbone est inférieure à 400 nm, et il atteint 0.2% pour des nanotube de 100 nm de long. Ceci indique que les extrémités du nanotube agissent également comme des sites d'extinction.

À la suite de l'ensemble de ces observations, il apparaît que le rapport de taille entre un nanotube et une antenne plasmonique doit jouer un rôle dans le couplage de l'exciton q0D légèrement diffusif à l'antenne. La superposition partielle d'un nanotube et d'une antenne peut conduire à une situation où l'exciton est localisé hors champ de l'antenne, contrairement au cas d'un exciton q1D.

Il semble également naturel de s'attendre à des effets de localisation induits par les antennes plasmoniques en interaction avec le nanotube. Considérons la configuration où un nanotube de ~ 500 nm est centré sur une antenne de ~ 200 nm de sorte à ce que seule la section centrale du nanotube soit en interaction avec l'antenne. Une situation intéressante serait celle où les sites de localisation induits par l'antenne coïncident avec les zones qui permettent un couplage intense de l'exciton avec les modes de l'antenne. La longueur de diffusion de l'exciton (100-200 nm) permettrait aux excitons d'explorer ces zones, bien que l'extension spatiale du nanotube soit supérieure à celle de l'antenne.

Conclusion

Un nanotube de carbone est une nanostructure originale et étudiée dans de nombreux cadres applicatifs. C'est pourquoi augmenter le rendement quantique RQ de

7. On rappelle que le rendement quantique (différent du rendement radiatif), défini dans la partie 1.2.1, est évalué par le rapport entre le nombre de photons absorbés par le nanotube et le nombre de photon ré-émis.

photoluminescence et le rendement radiatif η du nanotube est un objectif important. Nous avons vu que l'amélioration des techniques de fabrication des nanotubes et l'isolement du nanotube en micelle, ou dans un environnement isolant, permet d'augmenter sa luminescence. Parmi les meilleurs RQ de photoluminescence qui ont été estimés, des valeurs telles que 8% ont été annoncées en 2007 grâce à l'utilisation du surfactant «SDBS» (Sodium dodecylbenzenesulfonate) [93] et 20% en 2009 avec le surfactant FC12 (un surfactant cationique) [94]. Pour les échantillons de nanotubes suspendus dans l'air, des rendements radiatifs allant de 7 à 20% ont été obtenus en 2010 [95].

Le chapitre 3 de ce manuscrit présentera une solution complémentaire pour l'amélioration de l'émission du nanotube : celle de contrôler l'environnement électromagnétique du nanotube, en le plaçant dans le champ proche de nano-antennes plasmoniques.

Au cours de ces derniers paragraphes, il est apparu que la dynamique de recombinaison de l'exciton est complexe. Dans les prochains paragraphes, nous allons passer en revue les types d'interactions que subit l'exciton au sein du nanotube (interactions internes). Nous discuterons de leurs conséquences sur la stabilité des populations d'excitons et sur le signal optique du nanotube.

1.2.4 Interaction exciton-phonon 1D

Au sein du nanotube, l'interaction qui domine la largeur de raie de l'exciton est le couplage exciton-phonon. L'intensité de ce couplage est déterminée d'une part par la température et d'autre part par la dimensionnalité des phonons, elle même caractérisée par le rapport d'aspect de l'ordre de 10^3 du nanotube. Nous souhaitons discuter de ces différents points au cours de cette partie, qui nous intéressent puisqu'il est important pour nous de caractériser la forme de raie de l'exciton. En effet, nous verrons dans le chapitre 3 que celle-ci doit être modifiée par le couplage du nanotube aux antennes plasmoniques. D'autre part, dans le cadre de la description de nos expériences de spectroscopie optique non-linéaire (*cf.* chapitre 2), nous serons amenés à définir plus précisément le temps de cohérence de l'exciton en fonction de sa largeur de raie. Ainsi, bien que nous ne baserons pas l'interprétation de nos résultats sur l'intensité du couplage exciton-phonon, il est important pour nous de comprendre le mécanisme dominant la largeur de raie de l'exciton.

La nature optique ou acoustique des phonons conditionnent les effets du couplage exciton-phonon sur le spectre optique du nanotube. Nous ne discuterons que le cas des phonons acoustiques. En effet ce sont ces phonons qui ont la plus grande influence sur la réponse optique de l'exciton brillant.

Couplage entre excitons et phonons acoustiques

Nous allons présenter l'effet du couplage exciton-phonon sur la forme de la raie d'émission de l'exciton dans le cas des nanotubes de carbone, en prenant appui sur l'exemple plus ancien des boîtes quantiques.

Commençons par présenter la phénoménologie dans les deux cas. La Fig. 1.26(a)

montre la dépendance en température du signal de photoluminescence d'une unique boîte quantique InAs/GaAs [96]. Sa raie d'émission est quasi-Lorentzienne à 5 K avec une bande latérale à basse énergie. Lorsque la température augmente (30-50 K), une bande latérale apparaît à plus haute énergie. À partir de 70-80 K l'émission de la raie centrale, dite à zéro-phonon (ZPL pour *zero phonon line* en anglais), est négligeable devant celle des bandes latérales.

Il apparaît donc que la raie d'émission de l'exciton a plusieurs origines : la raie à

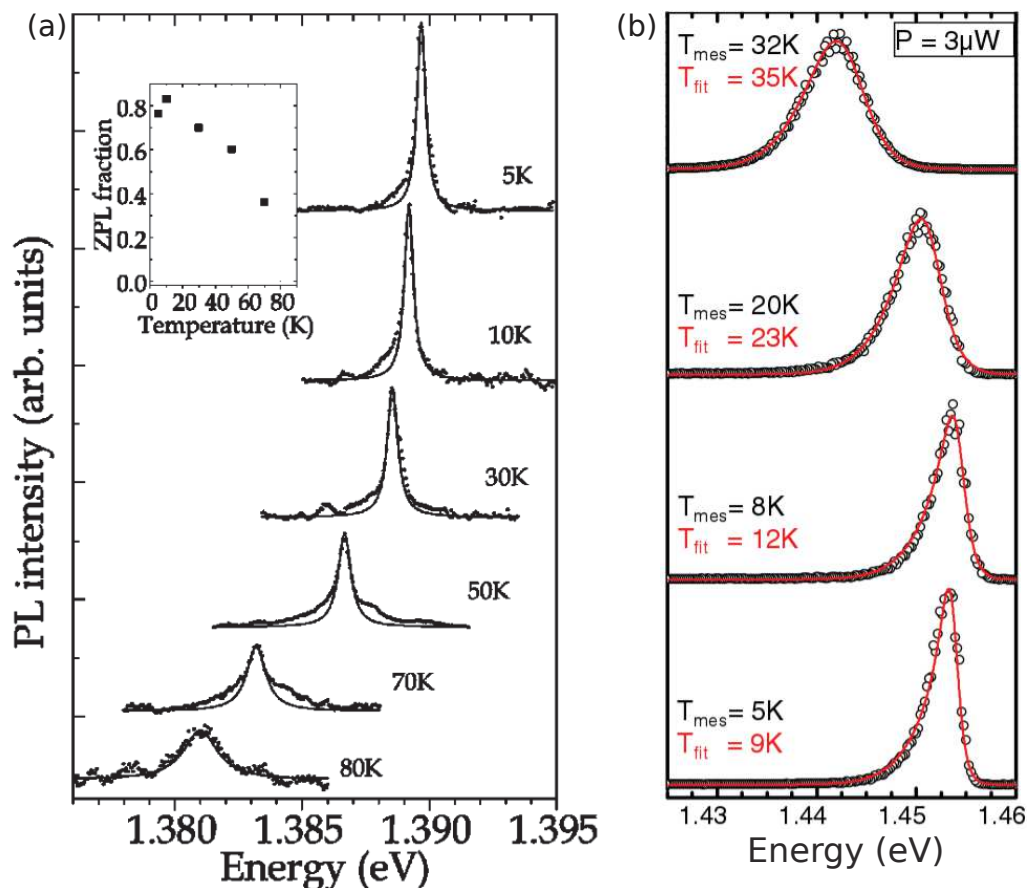


FIGURE 1.26 – (a) Profil expérimental (points) de la photoluminescence d'une unique boîte quantique InAs/GaAs, pour différente température. La ligne pleine est un ajustement par une Lorentzienne simulant la raie à zéro phonon. L'encart représente la proportion de la raie à zéro phonon dans le signal de photoluminescence. D'après [96] (b) Profil expérimental (points ouverts) de la photoluminescence d'un unique nanotube de carbone, pour différentes températures. La ligne rouge est un ajustement théorique. D'après [97]

zéro phonon (ZPL) habillée de deux ailes de phonons. Ces deux ailes de phonons ont également deux origines différentes :

- L'aile côté basse énergie par rapport à la ZPL est liée au mécanisme de création de phonons.
- L'aile côté haute énergie par rapport à la ZPL est liée au mécanisme d'annihilation de phonons.

Dans le cas des nanotubes, Fig. 1.26(b), la ZPL n'est pas visible, même à 4 K. La raie d'émission est très asymétrique avec une allure «triangulaire» procurée par la raie latérale à basse énergie. À partir d'une température de 10 K, la raie latérale à haute énergie apparaît et l'allure globale de la raie d'émission de l'exciton se symétrise à mesure que la température augmente.

Discutons maintenant du comportement commun aux boîtes InAs/GaAs et aux nanotubes de carbone : d'une part l'existence d'ailes de phonons dont l'énergie est proche de l'énergie de la ZPL et d'autre part la symétrisation des raies avec l'augmentation de la température. Puisque la phénoménologie est la même dans les deux systèmes, nous discutons des échelles d'énergies dans le cas du nanotube de carbone. Les mécanismes de création ou d'absorption de phonons acoustiques lors de la recombinaison d'un exciton mettent en jeu des énergies de l'ordre de $\hbar\omega_{ph} \sim \hbar c_s \pi / d$, où ω_{ph} est la pulsation du phonon, c_s est la vitesse du son dans le nanotube et d est le diamètre du nanotube. Cette énergie est d'environ quelques meV. Il en résulte que l'énergie des photons émis lors de recombinaisons assistées par absorption/émission de phonons, diffère de seulement quelques meV de l'énergie des photons issus de la recombinaison de l'exciton isolé.

Pour discuter de la symétrisation des raies à mesure que la température augmente, il nous faut remarquer que les probabilités d'annihilation et de création de phonons lors de la recombinaison radiative de l'exciton dépendent de la température. En effet, la probabilité P d'annihilation d'un phonon est proportionnelle à la densité de phonon n_{ph} , tandis que la probabilité P^\dagger de création d'un phonon est proportionnelle à $n_{ph} + 1$. A très basse température dans le régime où $n_{ph} \ll 1$, seul le terme de création de phonons subsiste :

$$P = C_1 n_{ph} \xrightarrow{n_{ph} \rightarrow 0} 0, \quad (1.53)$$

$$P^\dagger = C_2 (n_{ph} + 1) \xrightarrow{n_{ph} \rightarrow 0} C_2, \quad (1.54)$$

où C_1 et C_2 contiennent les éléments de matrice du hamiltonien d'interaction exciton-phonon. Dans ce régime, seule l'aile basse énergie associée à l'émission de phonons est présente. Dès lors que la température est suffisante, c'est-à-dire $k_B T \sim \hbar\omega_{ph} \sim \hbar c_s \pi / d$ (soit $n_{ph} \sim 1$), les probabilités d'annihilation et de création de phonons sont voisines et la raie excitonique se symétrise de plus en plus à mesure que la température augmente.

Abordons maintenant la différence entre les deux cas de la Fig 1.26 : pour les boîtes quantiques, la ZPL domine le spectre à basse température avec une bande latérale spectralement séparée, alors que pour les nanotubes de carbone, on observe pas de ZPL mais seulement une seule raie très asymétrique. C'est ici la dimensionnalité des phonons qui modifie l'interaction exciton-phonon, comme montré par Galland *et al.* [97]. La Fig. 1.27 présente une partie de leurs résultats. Dans le cas de phonons 3D (Fig. 1.27(b)), le profil de raie excitonique à 5 K est composée de la ZPL et d'une faible aile de phonons à basse énergie. Dans le cas de phonons 1D (Fig. 1.27(a)), l'aile de phonons à basse énergie ne permet pas d'observer distinctement la ZPL.

Ces deux cas correspondent aux boîtes quantiques épitaxiées et aux nanotubes. En

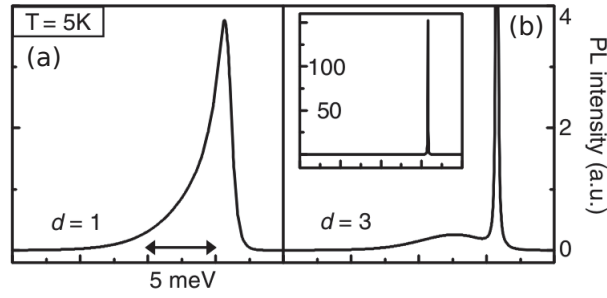


FIGURE 1.27 – Profil théorique de l'émission d'un exciton couplé à un bain de phonon 1D (A gauche) et 3D (à droite), à une température de 5 K. D'après [97]

effet, les phonons sont tridimensionnels dans la plupart des semiconducteurs épitaxiés utilisés pour faire des boîtes quantiques (tant que la différence d'impédance acoustique entre les matériaux formant la boîte quantique n'est pas trop importante). En revanche, les phonons acoustiques du nanotube sont q1D.

Pour expliquer l'influence de la dimensionnalité des phonons sur la forme des raies excitoniques, on définit le rapport de branchement RB qui prend la forme [98] :

$$RB = \frac{P^\dagger}{P_0} \cdot DOS(\omega) \quad (1.55)$$

où P^\dagger est la probabilité de création d'un phonon de pulsation ω lors de la recombinaison radiative, P_0 la probabilité de recombinaison radiative n'impliquant pas de phonon et $DOS(\omega)$ est la densité d'états des phonons. Le RB quantifie la contribution des ailes de phonons dans la raie d'émission de l'exciton. La quantité qui nous intéresse est la dépendance du RB en fonction de la pulsation ω_{ph} des phonons, qui est [98] :

$$RB \propto \omega_{ph}^{dim-2}. \quad (1.56)$$

Cette dépendance indique que dans le cas de phonons de faible pulsation (énergie) :

- $dim = 3$: $RB \xrightarrow{\omega_{ph} \rightarrow 0} 0$, c'est-à-dire que les ailes de phonons sont très faibles et forment un petit piédestal par rapport à la ZPL.
- $dim = 1$: $RB \xrightarrow{\omega_{ph} \rightarrow 0} \infty$, c'est-à-dire que les ailes de phonons dominent la réponse optique et éclipsent la ZPL.

Ceci explique la différence entre les spectres des boîtes quantiques et ceux des nanotubes de carbone présentés dans la Fig. 1.26. La forme de la raie d'émission de l'exciton du nanotube de carbone est principalement due aux ailes latérales de phonons, même à basse température. Le spectre de photoluminescence des nanotubes est de fait dominé par le couplage exciton-phonon.

En conclusion, le temps de cohérence (la largeur de raie) de l'exciton est dominé par le couplage aux phonons acoustiques. C'est pourquoi les expériences de spectroscopie non-linéaire présentées dans le chapitre 2 de ce manuscrit, dont le signal est issu d'une interaction cohérente à trois photons entre le rayonnement et le nanotube,

sont réalisées à températures cryogénique.

Dans le cadre de ces expériences, nous sommes également intéressés par la dynamique de relaxation de la population d'excitons. Nous allons voir dans les paragraphes suivants que les interactions exciton-exciton contrôlent cette dynamique.

1.2.5 Interaction exciton-exciton

Les interactions coulombiennes intenses dans la structure q1D du nanotube impliquent de fortes interactions entre les excitons. La description de ces interactions nous intéresse ici puisqu'elles jouent le rôle d'un canal de recombinaison non radiative pour les excitons, et participent au faible rendement radiatif du nanotube de carbone. De plus, les interactions excitons-excitons caractérisent en partie le signal de nos expériences de spectroscopie non-linéaire (*cf.* chapitre 2), où une forte densité d'excitons est générée.

Nous discutons dans un premier temps de l'annihilation exciton-exciton puis de la diffusion exciton-exciton.

Annihilation exciton-exciton

Pour l'interprétation des données expérimentales de nos expériences pompe-sonde, nous devons connaître l'évolution des populations d'excitons en fonction de la puissance d'excitation laser. Nous présentons donc ici l'annihilation exciton-exciton à travers la description d'une expérience de type pompe-sonde, qui permet d'introduire le taux de relaxation des populations d'excitons. La Fig. 1.28 montre la dépendance de l'amplitude du signal pompe-sonde de la chiralité de nanotubes (8,3) en fonction de la puissance du laser de pompe.

Dans cette expérience, le laser de pompe excite une population d'excitons \tilde{S}_{11} , et les

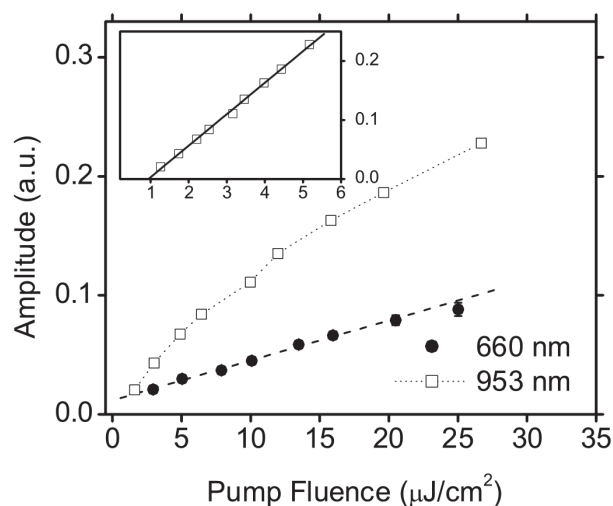


FIGURE 1.28 – Évolution de l'amplitude maximale du signal pompe-sonde de la chiralité de nanotube (8,3) en fonction de la puissance du laser de pompe. L'encart présente une partie des données (carrés ouverts) de la figure principale, tracées en fonction de la racine carrée de la puissance de pompe. D'après [99]

transitions excitoniques \tilde{S}_{11} et \tilde{S}_{22} sont sondées, respectivement à 953 nm et 600 nm. Les données symbolisées par les carrés ouverts représentent l'amplitude maximale du photoblanchiment (*cf* partie 2.1.5) transitoire de l'exciton \tilde{S}_{11} . Ce photoblanchiment est observable lorsque l'énergie de la sonde est égale à l'énergie de la pompe et montre une évolution sous-linéaire avec l'intensité I_p de l'impulsion de pompe. Les données symbolisées par les disques pleins représentent l'amplitude maximale du photoblanchiment transitoire de l'exciton \tilde{S}_{22} . Ce photoblanchiment est quant à lui observable lorsque la sonde est résonante avec l'exciton \tilde{S}_{22} et montre une évolution linéaire avec I_p .

Le photoblanchiment de la transition excitonique \tilde{S}_{22} peut être surprenant dans la mesure où la pompe est à plus basse énergie, résonante avec la transition \tilde{S}_{11} . Ce phénomène provient d'effets Auger. Plus précisément de la recombinaison Auger des excitons \tilde{S}_{11} , qui se produit à l'échelle de la picoseconde [100, 101]. Celle-ci consiste au transfert de toute l'énergie d'un exciton \tilde{S}_{11} (qui se recombine dans le processus) vers un autre exciton \tilde{S}_{11} qui est promu dans un état d'énergie supérieure (voir Fig. 1.29). En l'occurrence, cet état final d'énergie supérieure peut être un exciton \tilde{S}_{22} . C'est ainsi que la population d'excitons \tilde{S}_{22} est formée suite à l'impulsion de pompe pourtant résonante avec la transition \tilde{S}_{11} .

Pour décrire les variations de l'amplitude de l'effet de photoblanchiment en fonction de I_p , on introduit l'équation d'évolution du nombre N_1 d'excitons \tilde{S}_{11} [99] :

$$\frac{dN_1}{dt} = G - \gamma_l N_1 - \gamma_A N_1^2, \quad (1.57)$$

où G est le taux de génération induit par la pompe, γ_l le taux de relaxation linéaire (comprenant les processus radiatifs et non radiatifs) et γ_A le taux d'annihilation de l'exciton par effet Auger.

Dans le régime stationnaire et dans la limite où les processus non-linéaires dominent :

$$N_1 \propto \sqrt{G} \propto \sqrt{I_p}, \quad (1.58)$$

Ainsi l'amplitude maximale du photoblanchiment de la transition \tilde{S}_{11} , proportionnelle à N_1 , varie sous-linéairement avec la puissance de pompe. Puisque le niveau excitonique \tilde{S}_{22} est peuplé par la diffusion inélastique Auger d'excitons \tilde{S}_{11} , le nombre N_2 d'excitons \tilde{S}_{22} est proportionnel à $\gamma_A N_1^2$. Ceci implique, d'après (1.58), que N_2 est proportionnel à I_p . Ce dernier point explique la dépendance linéaire de l'amplitude maximale du photoblanchiment de la transition excitonique \tilde{S}_{22} (disque pleins) sur la Fig. 1.28.

Le taux γ_A de recombinaison des excitons par effet Auger évolue en fonction de $\left(\frac{E_{bX}}{E_g}\right)^3$, où E_{bX} est l'énergie de liaison de l'exciton et E_g est l'énergie du *gap*. Les effets Auger sont ainsi efficaces dans le nanotube de carbone, même à faible densité excitonique. Au point de favoriser un régime d'émission de photons un par un [102], sous faible excitation, dans la mesure où la plupart des quelques excitons excités sont rapidement relaxés par effet Auger. Ces derniers sont en ce sens un avantage pour faire du nanotube de carbone une source de photons uniques.

L'annihilation exciton-exciton est responsable par ailleurs des comportements excitoniques sous haute excitation, comme par exemple l'effet de saturation du signal

optique du nanotube [86]. Nous n'employons pas « saturation » au sens de la saturation d'un système fermionique à deux niveaux induite par la dégénérescence de spin. Nous employons « saturation » pour qualifier le régime où la dépendance du nombre d'excitons (bosons composites) devient sous linéaire avec la puissance d'excitation. L'entrée dans ce régime est observable dans les expériences de photoluminescence par exemple, lorsque l'intensité de photoluminescence évolue sous linéairement avec la puissance des lasers d'excitation. Il apparaît que la densité critique d'excitons atteinte lors de la saturation est limitée par l'efficacité des effets Auger et n'atteint pas la densité menant à la formation d'un plasma d'électrons et de trous (densité de Mott), contrairement au cas des semiconducteurs massifs [103]. Cette forte efficacité des effets Auger ouvre la question de la stabilité du biexciton - un état lié à deux excitons - dans le nanotube de carbone.

Diffusion exciton-exciton

L'interaction entre deux excitons peut par ailleurs conduire à une diffusion intra-sous-bande (voir Fig. 1.29). Cette diffusion intra-sous-bande entre excitons est un processus déphasant réduisant le temps de relaxation de la cohérence excitonique. Ces processus ne conduisent pas à la relaxation de la population excitonique, seulement à une redistribution des excitons dans l'espace des \mathbf{K} .

Ces effets ont été observés par spectroscopie pompe-sonde en mesurant l'élargis-

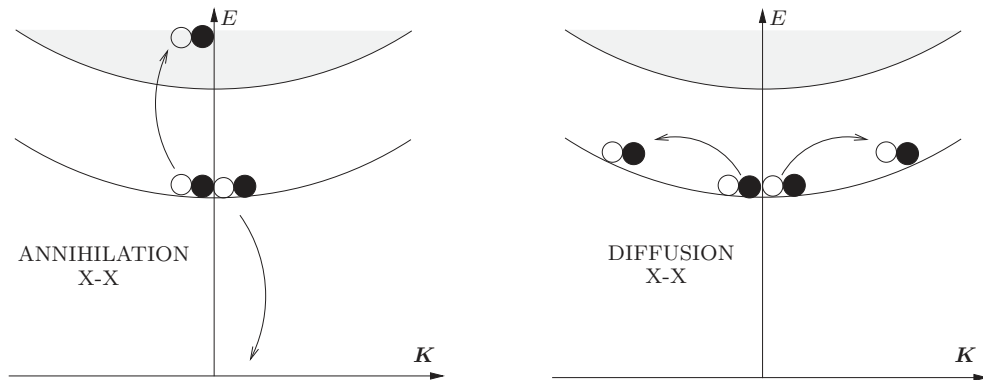


FIGURE 1.29 – interactions exciton-exciton

sement des raies excitoniques [104]. La largeur de raie d'émission de l'exciton reste cependant dominée par le couplage exciton-phonon.

Conclusion

Le cas du nanotube de carbone est particulier en ce qui concerne la coexistence des deux processus d'annihilation et de diffusion entre excitons. Cette nanostructure se place dans une configuration hybride entre les systèmes organiques et inorganiques [5]. En effet la relaxation de population excitonique par annihilation exciton-exciton est observée dans les systèmes organiques, tandis que l'élargissement des raies excitoniques par diffusions exciton-exciton est couramment observé dans les systèmes inorganiques.

Pour conclure, les interactions exciton-exciton apparaissent comme un canal efficace de recombinaison non-radiative. D'une part, à travers la redistribution des excitons dans l'espace des \mathbf{K} (interaction diffuse), ce qui ne permet pas de respecter la règle de sélection optique $\mathbf{K} = 0$. D'autre part, par la relaxation de la population (effet Auger).

L'efficacité des effets Auger dans les nanotubes de carbone, ont levé la question de la stabilité de complexes excitoniques. Le trion (un exciton chargé) et le biexciton (deux excitons liés), des complexes excitoniques bien connus dans les boîtes quantiques, sont-ils observables dans le nanotube de carbone? Cette question sera le sujet de la partie suivante et finale de ce chapitre introductif.

1.3 De la stabilité des complexes excitoniques

La question de la stabilité du biexciton dans le nanotube de carbone à été soulevée en discutant de la présence d'effets Auger efficaces à 1D. De plus, le caractère 1D, en soit, du biexciton, semble limiter sa capacité à se recombinaison en émettant un photon et met en doute la possibilité de son observation par voie de luminescence [105]. Les expériences de spectroscopie optique non-linéaire, basées sur des mesures d'absorption, que nous présenterons dans le chapitre 2, ont permis de mettre en évidence l'existence du biexciton dans le nanotube de carbone.

C'est pourquoi nous souhaitons dans cette partie introduire la problématique des complexes excitoniques dans le nanotube de carbone et de discuter des particularités fondamentales des processus de formation du biexciton et du trion. Après avoir introduit ces deux complexes excitoniques dans le cadre des boîtes quantiques, pour lesquelles une importante littérature existe, nous concentrerons le discours sur la stabilité de ces états dans les nanostructures q1D. Certaines notions nécessaires à l'interprétation de nos expériences seront introduites, principalement en ce qui concerne le trion, qui a été détecté dans le nanotube de carbone en 2011. Nous serons bref sur l'introduction du biexciton dans le nanotube de carbone puisque la littérature sur le sujet était uniquement théorique avant notre rapport.

1.3.1 Généralités.

Dans les nanostructures semiconductrices, l'interaction coulombienne de l'exciton avec les autres entités électroniques (exciton et porteurs de charge) peut conduire à la formation d'états liés, qualifiés de complexes excitoniques. Le complexe à trois corps formé d'un exciton et d'un porteur de charge est nommé trion. Ce complexe est également qualifié d'exciton chargé, positivement ou négativement selon la nature de la charge supplémentaire (électron ou trou) liée à l'exciton.

Avant de présenter les particularités de ces complexes dans le nanotube de carbone, nous introduisons ici les propriétés du trion et du biexciton dans le cadre des boîtes et puits quantiques.

Commençons par le cas du trion. La Fig. 1.30 montre les spectres de luminescence de quatre échantillons (repérés par *Sample i* avec $i=1, 2, 3$ et 4 sur la Fig. 1.30(a)),

a priori identiques, formés chacun de quatre puits quantiques GaAs/Al_{0.66}Ga_{0.33}As. Pour chaque échantillon, on observe quatre doublets de raies, chacun provenant

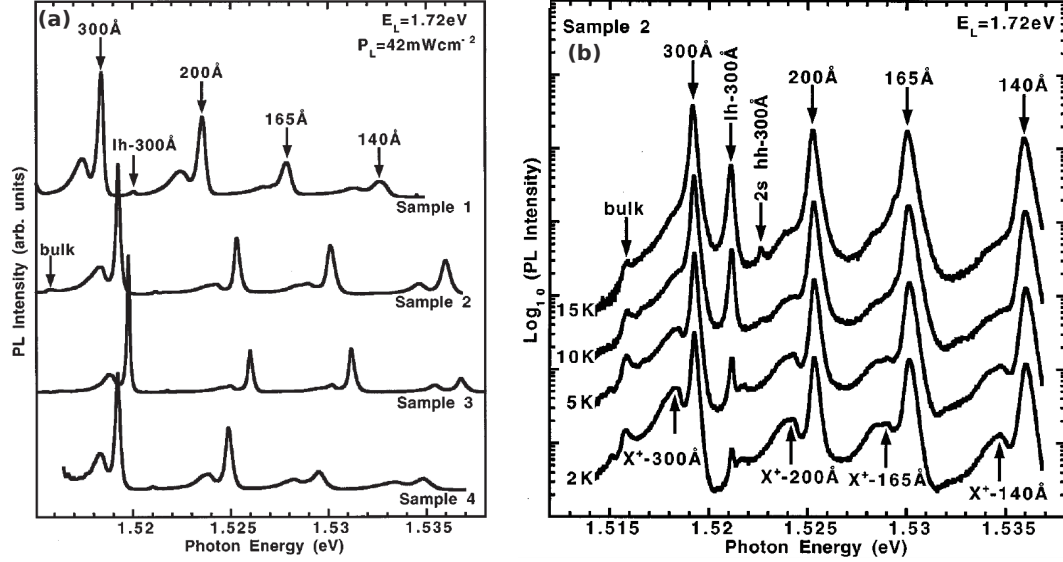


FIGURE 1.30 – (a) Photoluminescence de quatre échantillons de quatre puits quantiques GaAs/Al_{0.66}Ga_{0.33}As. (b) Etude en température du signal de photoluminescence de l'échantillon numéro 2. D'après [106].

des quatre puits quantiques. Concentrons nous sur le doublet le moins énergétique, observé à l'énergie 1.517-1.519 eV pour les quatre échantillons sur la Fig. 1.30(a). La raie à haute énergie de chaque doublet est associée à la recombinaison de l'exciton X , tandis que la raie basse énergie, d'amplitude 5 à 10 fois moins grande, est associée à la raie du trion X^+ chargé positivement, c'est-à-dire l'état lié exciton-trou, généré optiquement. Comme nous venons de le remarquer, l'amplitude relative des raies X et X^+ varie d'un échantillon à un autre : pour l'échantillon 1 la raie à haute énergie est environ 5 fois plus grande que la raie à basse énergie, et cette disproportionnalité atteint un facteur ~ 10 pour l'échantillon 3. Ces variations proviennent des différences de population de trous avec laquelle interagissent les excitons de chaque puits [106]. En effet, le nombre de trous provenant des impuretés de la barrière Al_{0.66}Ga_{0.33}As varie d'un échantillon à un autre, d'un puits à l'autre. Il en résulte que le nombre de trions formés varie d'un puits à l'autre. Cette dépendance du taux de génération du trion en fonction du nombre de porteurs libres (ici le trou) est d'une façon générale caractéristique de ce complexe excitonique.

Dans les puits quantiques, l'énergie de liaison du trion est de 5 à 10 fois inférieure à l'énergie de liaison de l'exciton. Elle peut être déterminée par une étude de l'intensité de photoluminescence en fonction de la température. La Fig. 1.30(b) montre la dépendance en température du signal de photoluminescence de l'échantillon numéro 2 de puits GaAs/Al_{0.66}Ga_{0.33}As. On y observe les quatre doublets pour quatre températures : 2, 5, 10 et 15 K. Pour les quatre doublets, l'amplitude de la raie X^+ diminue en augmentant la température à tel point qu'elle n'est presque plus observable à 15 K, tandis que la raie X ne varie quasiment pas sur cet intervalle de

température. Cette différence s'explique par l'ionisation du trion à la température de 15 K. En effet, l'énergie de liaison du trou, ici de l'ordre de 1 meV, est comparable à l'énergie thermique à une température de 12 K, si bien que la population de trions est fortement réduite.

Nous verrons que dans le nanotube de carbone, la diminution de l'intensité du signal du trion à mesure que la température augmente est également observée (*cf.* section 2.3.4), cependant l'origine physique en sera différente.

Nous souhaitons enfin remarquer que dans les puits ou les boîtes quantiques, l'énergie de liaison du trion chargé négativement X^- (mise en évidence dans des puits CdTe/Cd_{1-x}Zn_x par dopage chimique [107]) est systématiquement supérieure à l'énergie de liaison du trion chargé positivement X^+ . Cela provient de la différence de masse effective entre l'électron et le trou dans ces systèmes, ce qui ne sera pas le cas dans les nanotubes de carbone [108].

Le second complexe excitonique observé dans les nanostructures semi-conductrices est le biexciton. La découverte du biexciton dans les nanostructures à basse dimension est intimement liée à la découverte du trion dans ces mêmes systèmes. L'assignation au biexciton d'un signal de photoluminescence provenant en réalité du trion semble même avoir été rapportée [106].

Nous présentons le signal de photoluminescence du biexciton dans des puits quantiques GaAs sur la Fig. 1.31. La raie de photoluminescence de l'exciton, identifiée par «EX», est observée à 1.531 eV. La raie du biexciton, identifiée par «BIEX», est observée à une énergie que l'on repère par rapport à celle de l'exciton, soit 1.25 meV à plus basse énergie. L'énergie de liaison E_{bXX} du biexciton dans ce système est donc $E_{bXX} = 1.25$ meV.

Comparant l'amplitude relative des raies d'émission de l'exciton et du biexciton,

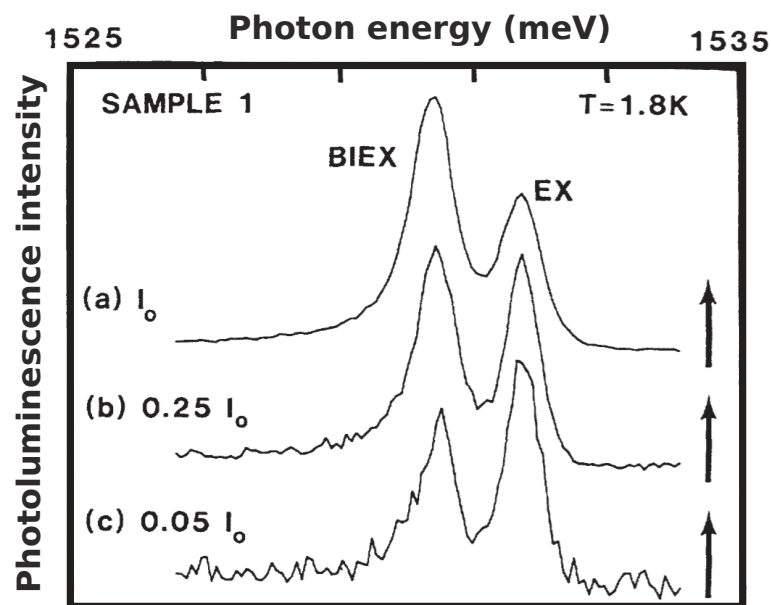


FIGURE 1.31 – Spectres de photoluminescence de puits quantiques GaAs pour trois puissances différentes ($I_0 = 1 \text{ W.cm}^{-2}$). D'après [109].

pour les trois puissances $I_0 = 1 \text{ W.cm}^{-2}$, $0.05I_0$ et $0.25I_0$, on remarque que l'amplitude de la raie du biexciton est supérieure à celle de l'exciton pour des puissances supérieure à $0.25I_0$. Cela indique que le biexciton joue un rôle important dans la réponse optique de ce système dans le régime des hautes excitations. C'est également le cas dans le système q1D qu'est le nanofil GaAs/AlGaAs [110].

Remarquons que le biexciton est neutre par essence puisque les électrons et les trous composant le biexciton sont en nombre égaux.

1.3.2 Complexes excitoniques dans les nanostructures semi-conductrices 1D

Nous souhaitons dans la suite de cette partie nous concentrer sur la stabilité, et les propriétés optiques principales de ces complexes dans les nanostructures q1D, puis en particulier dans le nanotube de carbone.

Le trion

Le trion a été prévu théoriquement comme stable dans les systèmes à basse dimension, dès les années 1990, dans les puits quantiques 2D [111], puis étudié plus en détails au cours des dernières décennies [106, 112, 113, 114].

Dans les systèmes q1D, les premières prévisions théoriques concernant le trion ont été faites à partir des années 2000, dans les nanofils [115, 116, 117]. Ce n'est que très récemment que les premières prévisions sur le trion dans le nanotube ont vu le jour. Ce complexe excitonique a été prévu comme stable dans les nanotubes en 2009 [118]. L'énergie de liaison du trion a été calculée comme supérieure à l'énergie thermique $k_bT \sim 26 \text{ meV}$ à température ambiante [119], indiquant que le trion est stable et observable à température ambiante, contrairement à l'exemple précédemment décrit dans les puits quantiques GaAs/Al_{0.66}Ga_{0.33}As.

La première observation expérimentale du trion dans les nanotubes de carbone a été réalisée par Matsunaga *et al.* [11] dans des nanotubes dopés *p* par voie chimique. Une partie de leurs résultats sont présentés sur la Fig. 1.32. On y observe la luminescence de l'exciton de différentes chiralités (6,5), (7,5) et (7,6) non dopée. La luminescence de ces même classes, dopées *p* par du F₄TCNQ, y est superposé. Deux raies supplémentaires, repérées par des flèches, apparaissent sur le spectre de l'échantillon dopés. Ces raies sont associées à l'émission du trion des chiralités (7,5) (flèche pleine) et (7,6) (flèche ouverte). L'énergie Δ séparant la raie de l'exciton de celle du trion est d'environ 130 meV, soit deux ordres de grandeurs supérieur au cas des puits quantiques discutés précédemment. Cette différence provient du caractère q1D du nanotube.

Matsunaga *et al.* ont pu montrer que la distance en énergie Δ dépend de la chiralité du nanotube, avec une décroissance donnée par $A/d + B/d^2$ (courbe pleine sur la Fig. 1.33), où $A \sim 60 \text{ meV.nm}$, $B \sim 70 \text{ meV.nm}^2$ et d est le diamètre du nanotube (en nm). Le terme en A/d correspond au terme coulombien direct associé à l'énergie de liaison du trion. Le terme B/d^2 provient du terme d'échange dont l'amplitude est très grande dans le système 1D qu'est le nanotube.

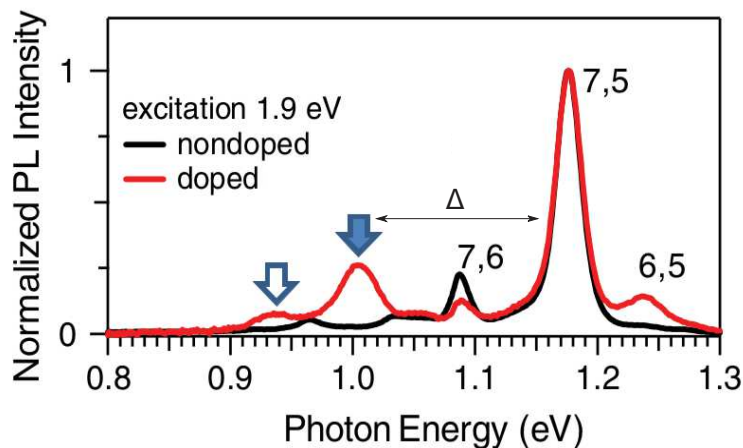


FIGURE 1.32 – Signal de photoluminescence de nanotubes appartenant majoritairement aux classes (7,5), (7,6) et (6,5). Les deux nouveaux pics des classes (7,5) et (7,6) dopées repérées par les flèches respectivement ouverte et pleine, sont associés au trion. Nous avons ajouté la représentation de l'énergie Δ séparant la raie de l'exciton de celle du trion. D'après [11].

On remarque également sur la Fig. 1.33, le regroupement par famille $2n + m$ lié à la déformation trigonale, à l'instar de la singularité S_{11} du nanotube (voir partie 1.1.4).

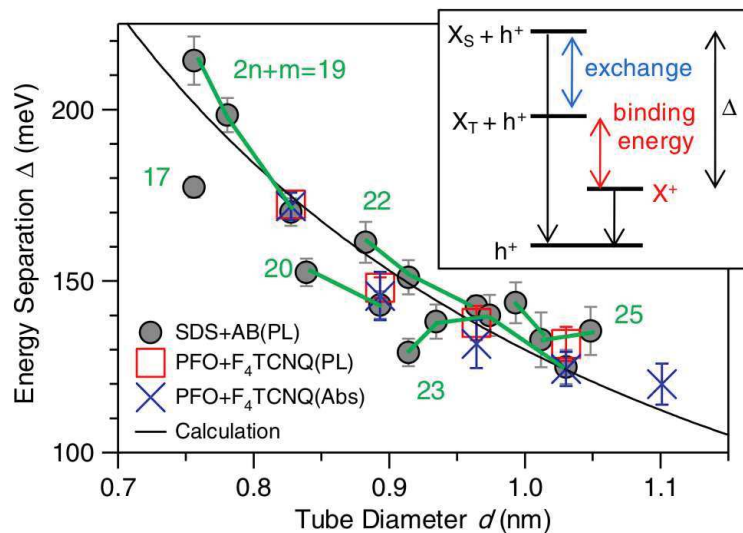


FIGURE 1.33 – Dépendance de la séparation d'énergie entre la raie de l'exciton et celle du trion en fonction du diamètre du tube. La courbe solide représente un ajustement avec une loi en $A/d + B/d^2$. L'encart représente la participation de l'énergie de liaison (A/d) et du terme d'échange (B/d^2) à la séparation énergétique Δ entre l'exciton brillant et le trion. D'après [11].

Une seconde étude a été publiée très rapidement après par Santos *et al.* [12], qui ont rapporté l'observation du trion par génération toute optique. La Fig. 1.34 présente le spectre de photoluminescence de différents nanotubes uniques étudiés sous faible et forte puissance d'excitation. Sous forte puissance d'excitation, l'apparition

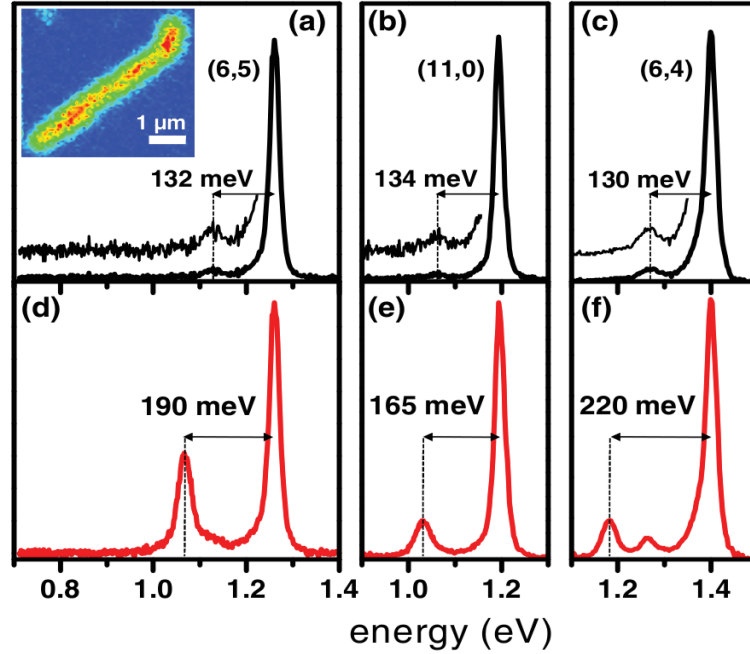


FIGURE 1.34 – Signal de photoluminescence de nanotubes uniques. (a)-(c) : Sous faible intensité d'excitation, on observe la raie excitonique ainsi qu'à plus basse énergie (~ 130 meV) la raie satellite de désexcitation assistée par phonon de l'exciton noir X_K . (d)-(f) : Sous haute intensité d'excitation, un nouveau pic apparaît, associé au trion. D'après [12].

d'une nouvelle raie de photoluminescence plus basse en énergie de 150 meV par rapport à la raie excitonique est attribuée au trion. Il peut apparaître surprenant qu'une augmentation de la puissance conduise à la formation du trion dans un nanotube neutre. On pourrait plutôt s'attendre à l'observation du biexciton, comme c'est le cas dans les puits quantiques GaAs (*cf.* partie 1.3.1). Il semble qu'une génération optique de porteur de charge libre se produise.

La génération de porteur libre précurseur du trion est due aux effets Auger efficaces dans le nanotube. En effet, en étudiant le taux de génération de l'exciton et du trion, Santos *et al.* ont pu déterminer que la raie du trion apparaît seulement lorsque le taux de génération de l'exciton est suffisant pour que plusieurs excitons peuplent le nanotube. Plus précisément, qu'une population de porteurs libres (précurseur de la formation du trion) apparaisse suite à la recombinaison effet Auger d'excitons. La formation du trion requiert alors la localisation d'un porteur libre, afin d'éviter qu'il ne se recombine avec un porteur de charge opposée. Remarquons que la localisation du trion a été confirmée par la suite par d'autres observations [120, 121].

Cette interprétation est appuyée par des mesures sur la dynamique de formation du trion par une expérience de spectroscopie résolue en temps, dont le résultat est pré-

senté dans la Fig. 1.35. Il s'agit de transmission différentielle, résolue spectralement

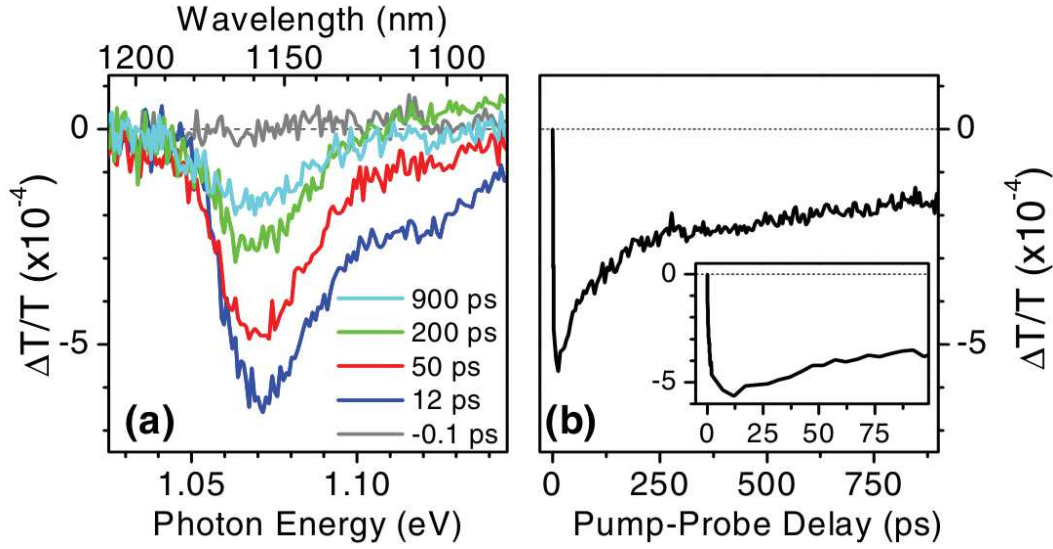


FIGURE 1.35 – Signal non linéaire d'absorption induite d'un nanotube de la classe (6,5) : (a) en fonction de l'énergie de détection à différents retards entre l'impulsion de pompe et l'impulsion de sonde ; (b) en fonction du retard entre l'impulsion de pompe et l'impulsion de sonde. L'encart montre un zoom aux retards très courts. D'après [12].

et temporellement, qui montre un signal de photo-absorption ($\Delta T < 0$) associée à la photo-excitation du trion. L'amplitude maximale est observée une dizaine de picosecondes après la génération de la population d'excitons par l'impulsion de pompe. Ce retard est supérieur à l'échelle de temps typique de relaxation des excitons par effets Auger, c'est-à-dire une picoseconde (voir partie 1.2.5). Santos *et al.* interprètent ce retard de dix picosecondes comme le temps nécessaire à la localisation des porteurs libres sur des pièges électrostatiques (induits par les défauts internes au nanotube ou dus à son environnement).

La décroissance du signal en fonction de retard, représentée sur la Fig. 1.35(b), reflète la relaxation de la population de porteur libre après leur génération par l'impulsion de pompe et ne permet pas de déterminer le temps de vie du trion. Celui-ci a été estimé d'autre part à environs quelques ps [122].

La transition de l'exciton vers le trion n'est donc pas intrinsèque dans la mesure où elle nécessite une étape intermédiaire qui met en jeu deux processus que sont l'ionisation de l'exciton et la localisation des porteurs de charges (voir Fig. 1.36). La dynamique de formation du trion étant limitée par la dynamique de localisation plutôt que par l'annihilation exciton-exciton.

Le biexciton

Dans les systèmes quasi-unidimensionnels, le biexciton a d'abord été prédit comme stable [123, 124, 125], puis observé dans des nanofils GaAs/AlGaAs [126] et In-

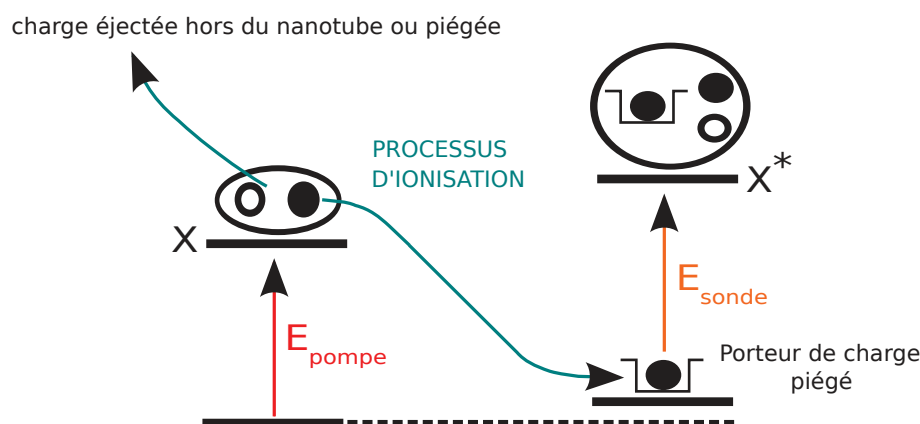


FIGURE 1.36 – Processus extrinsèque de formation du trion $|X^*\rangle$.

GaAs/GaAs [127], avec une énergie de liaison d'environ quelques meV. Le biexciton joue un rôle important dans la réponse optique de ces systèmes particulièrement dans le régime de forte excitation optique. En particulier juste avant d'atteindre la densité excitonique critique menant à la formation d'un plasma d'électrons et de trous (transition de Mott) [110]. Le biexciton a également été observé par la suite dans d'autres systèmes quasi-unidimensionnels, comme des chaînes de polymères [128]. Avec l'expérience acquise dans le système q1D, la stabilité du biexciton dans le nanotube a été prédite avec une énergie de liaison d'environ 100 meV, soit dix fois plus grande que dans les nanofils GaAs/AlGaAs [129, 7, 8]. Cependant, aucune expérience de spectroscopie par micro-photoluminescence optique n'a mis en évidence une raie biexcitonique, même sur nanotube unique [86]. La grande efficacité des effets Auger au sein du nanotube semble a priori être la cause principale de l'absence de luminescence du biexciton. D'une part, on peut émettre l'hypothèse que le taux de recombinaison Auger du biexciton est très grand devant son taux de recombinaison radiative. D'autre part, il est possible que la probabilité que deux excitons forment un état lié soit très inférieure à la probabilité d'annihilation exciton-exciton par effet Auger. Ainsi, dans le cas d'une excitation optique du nanotube non résonante avec le biexciton, la réduction de la population d'exciton par effets Auger diminuerait drastiquement le taux de formation du biexciton.

Tant d'un point de vue fondamental qu'applicatif, la découverte expérimentale du biexciton dans le nanotube de carbone est un objectif important. Nous présenterons dans le chapitre 2 de ce manuscrit, sa première mise en évidence. Avant nos travaux [13], un seul papier mentionnait un signal optique pouvant être interprété comme la réponse du biexciton [130]. Cependant, dans cet article, aucune preuve concrète de l'origine biexcitonique de ce signal de spectroscopie pompe-sonde n'avait été présentée. Après nos travaux une autre étude par spectroscopie pompe-sonde [121], résolue en temps en revanche, a confirmé l'observation du biexciton.

Chapitre 2

Biexciton

Ce chapitre présente nos résultats originaux sur l'étude du biexciton dans les nanotubes de carbone par spectroscopie optique non-linéaire.

Pour cela nous allons dans un premier temps rappeler le principe de ce type de spectroscopie, quels bénéfices il est possible d'en tirer par rapport à une expérience de spectroscopie linéaire, et quelle signature expérimentale du biexciton est attendue. Ensuite nous décrirons le dispositif expérimental mis en place pour réaliser ces mesures, avant de présenter l'ensemble des observations expérimentales concernant l'exciton, le trion et le biexciton.

Enfin, nous détaillerons la modélisation du signal non-linéaire en terme de la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$, ainsi que l'interprétation des quantités physiques extraites de l'ajustement du signal expérimental. En particulier, à partir de la description quantitative du processus de Fano dans lequel est impliqué le biexciton, nous estimerons le taux de recombinaison collisionnelle et le rendement radiatif du biexciton.

2.1 Principe de la spectroscopie optique non-linéaire

Nos observations expérimentales du biexciton dans les nanotubes de carbone sont basées sur des mesures de spectroscopie pompe-sonde résolue spectralement. Cette technique non-linéaire permet de réaliser des mesures d'ensemble tout en résolvant le spectre d'une unique chiralité de nanotubes, et permet d'outrepasser le faible rendement radiatif de ces émetteurs par des mesures d'absorption.

L'interaction non-linéaire conduisant à la saturation de l'absorption des états excitoniques du nanotube et à l'observation d'une résonance biexcitonique, met en jeux des processus du troisième ordre en champ électrique. Il est possible de décrire ces processus par la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$. Pour introduire ce formalisme et faire apparaître les quantités physiques caractéristiques de l'interaction entre le rayonnement et la matière, nous présenterons dans un premier temps l'exemple de l'interaction au premier ordre (à un seul champ électrique) dans un système à deux niveaux. Nous obtiendrons ainsi la susceptibilité linéaire de ce système simple, dans le formalisme de la matrice densité.

Dans un second temps, toujours à travers l'exemple du système à deux niveaux, nous discuterons du régime non-linéaire en décrivant le phénomène de saturation

d'absorption. Il sera ensuite nécessaire de distinguer le cas des excitons au sein des nanotubes de carbone, pour lesquels les origines des non-linéarités sont différentes de celles d'un système à deux niveaux. C'est lors de l'analyse plus poussée des signaux expérimentaux et en s'appuyant sur les bases introduites par la susceptibilité au premier ordre, que nous utiliserons la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3, adéquate pour la simulation de nos résultats.

Enfin, nous montrerons comment une expérience pompe-sonde peut permettre d'observer le biexciton à travers le phénomène d'absorption induite.

2.1.1 Optique quantique et réponse linéaire

Susceptibilité du premier ordre

Pour décrire l'interaction rayonnement-matière, nous nous intéressons à la matrice densité ρ d'un système à deux niveaux. L'évolution de cette matrice densité est déterminée par l'équation de Bloch-Liouville :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] . \quad (2.1)$$

Le hamiltonien \mathcal{H} apparaissant dans (2.1) comprend le hamiltonien du système isolé \mathcal{H}_0 et le terme d'interaction électromagnétique \mathcal{H}_{int} . Il s'écrit (dans l'approximation des grandes longueurs d'ondes)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} = \sum_n \hbar \omega_n |n\rangle \langle n| + \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E} , \quad (2.2)$$

où $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ et $n = 1, 2$ avec $|1\rangle$ (état fondamental) et $|2\rangle$ (état excité) les états propres du hamiltonien du système isolé.

Pour rendre compte de processus microscopiques de relaxation, il nous faut ajouter dans le membre de droite de (2.1), le terme effectif $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{relax}$, dont nous verrons apparaître le rôle bientôt.

On fait un développement perturbatif de la matrice densité, avec pour paramètre de perturbation l'amplitude du champ électromagnétique :

$$\rho = \rho^{(0)} + \rho^{(1)} + \dots + \rho^{(\mathcal{N})} + \dots \quad (2.3)$$

Ce développement regroupe les termes contenant le champ électrique à la puissance \mathcal{N} . Nous restreignons la suite du développement à l'exemple du cas au premier ordre $\mathcal{N} = 1$.

Le champ électrique peut être décomposé dans l'espace de Fourier sous la forme $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{E}_i(\mathbf{r}) e^{-i\omega_i t}$, tout comme la matrice densité du premier ordre $\rho^{(1)}$. Cette décomposition en modes de Fourier permet d'écrire $\partial_t \rho^{(1)}(\omega_j) = -i\omega_j \rho^{(1)}(\omega_j)$. En prenant la valeur moyenne sur les deux états $\langle n|$ et $|n'\rangle$, avec $n = 1, 2$ et $n' = 1, 2$,

on peut écrire les éléments de matrice :

$$\begin{aligned} \langle n | -i\omega_j \rho^{(1)}(\omega_j) | n' \rangle &= \langle n | \left[\frac{1}{i\hbar} \left([\hat{\mathcal{H}}_0, \rho^{(1)}(\omega_j)] + [\hat{\mathcal{H}}_{int}(\omega_i), \rho^{(0)}] \right) \right] | n' \rangle \\ &+ \langle n | \left(\partial_t \rho^{(1)} \right)_{relax} | n' \rangle \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \rho_{nn'}^{(1)}(\omega_j) = \frac{q}{\hbar} \frac{(r_i)_{nn'} \Delta_{n'-n}(\rho^0)}{\omega_j - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'}} E_i e^{-i\omega_i t}, \quad (2.6)$$

où $\rho_{nn'}^{(1)} = \langle n | \rho^{(1)} | n' \rangle$, $(r_i)_{nn'}$ est l'élément de matrice de l'opérateur position pris entre les états $\langle n |$ et $| n' \rangle$, $\omega_{nn'} = \omega_n - \omega_{n'}$ est la pulsation correspondant à la transition $n \rightarrow n'$. La quantité $\Delta_{n'-n}(\rho^0) = (\rho_{n'n'}^{(0)} - \rho_{nn}^{(0)})$ est la différence de population entre les deux niveaux $| n \rangle$ et $| n' \rangle$ lorsqu'aucun champ extérieur n'est présent (à l'équilibre thermique).

Le terme $\langle n | \left(\partial_t \rho^{(1)} \right)_{relax} | n' \rangle$ a été réécrit $-\Gamma_{nn'} \rho_{nn'}^{(1)}$. Selon les valeurs relatives de n et n' , ce terme de perte n'a pas la même origine physique :

$$\Gamma_{nn'} = \begin{cases} \frac{1}{T_1} \text{ avec } T_1 : \text{ temps de relaxation de population} & \text{si } n = n' = 2, \\ \frac{1}{T_2} \text{ avec } T_2 : \text{ temps de relaxation de la cohérence,} & \text{si } n \neq n'. \end{cases} \quad (2.7)$$

Le temps de relaxation de population (ou de recombinaison de l'excitation) T_1 correspond au temps caractéristique de décroissance de la population ρ_{22} . Dans la limite radiative, où le couplage du système avec l'environnement est seulement donné par l'interaction dipolaire, le temps T_1 est entièrement déterminé par le taux d'émission spontanée.

Le temps de relaxation de la cohérence (ou temps de cohérence) T_2 caractérise quant à lui le temps de déclin de la polarisation du système. Autrement dit, sous excitation impulsionnelle, la polarisation du système est en phase avec le champ exciteur durant le temps T_2 . Dans la limite radiative, l'interaction est alors cohérente (pas d'absorption) et la relation entre ce temps T_2 et le temps caractéristique T_1 est $T_2 = 2T_1$.

Hors de la limite radiative, la cohérence est détruite par des processus déphasants (par exemple collisionnels), en général dans un temps inférieur d'un ordre de grandeur par rapport au temps de relaxation T_1 . Cette nouvelle contribution qui accélère la relaxation de l'état est caractérisée par un temps de déphasage pur noté T_2^* . Ces temps de relaxation sont alors reliés par la relation :

$$\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2}. \quad (2.8)$$

Le lien entre T_2 et $\rho_{nn'}$, pour $n \neq n'$, peut également être compris en regardant la valeur moyenne de l'opérateur dipolaire $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= \text{Tr} \left(\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\mu}_{12} \\ \boldsymbol{\mu}_{21} & 0 \end{pmatrix} \right) \\ &= \rho_{12} \boldsymbol{\mu}_{21} + \rho_{21} \boldsymbol{\mu}_{12}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

On comprend ainsi que le hamiltonien d'interaction dipolaire agit uniquement sur les états dont les éléments de matrice $\rho_{nn'}$ ($n \neq n'$) sont non nul. Pour ces états, une polarisation globale est présente et de la radiation peut être émise sur une échelle de temps T_2 .

Venons-en à l'expression du tenseur de susceptibilité, qui s'exprime à partir de la valeur moyenne de la polarisation macroscopique $P = \epsilon_0 \chi E = N \mu$ où N est le nombre de système à deux niveaux par unité de volume. Ainsi la susceptibilité linéaire s'obtient par l'égalité :

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega) = \frac{\langle P_j^{(1)}(\omega) \rangle}{\epsilon_0 E_i(\omega)} = \frac{Tr(\rho^{(1)}(\omega) N \mu_j)}{\epsilon_0 E_i(\omega)}. \quad (2.10)$$

La trace apparaît à travers la condition de sommation sur les deux types de processus possibles que sont l'absorption et l'émission. Dans le second cas, la pulsation $\omega_{n'n} = -\omega_{nn'}$ apparaît et introduit une différence de signe. On obtient finalement avec $P_j(\omega) = N \mu_j = N e r_j$:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{(1)}(\omega) &= \frac{N e}{E_i e^{i\omega t}} \left[\langle 1 | r_j | 2 \rangle \rho_{21}^{(1)}(\omega) + \langle 2 | r_j | 1 \rangle \rho_{12}^{(1)}(\omega) \right] \\ &= \frac{N e^2}{\hbar} \left[\frac{(r_i)_{12} (r_j)_{21}}{\omega - \omega_{21} + i\Gamma_{21}} - \frac{(r_j)_{12} (r_i)_{21}}{\omega + \omega_{21} + i\Gamma_{21}} \right] \rho_0^{(0)}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

où le terme $\Delta_{n'-n}(\rho_0)$ est égal à $\rho_{11}^{(0)} \equiv \rho_1^{(0)}$ dans l'hypothèse où seul l'état fondamental est peuplé à l'équilibre thermique à température ambiante.

Les quantités $(r_i)_{12}$ et $(r_j)_{21}$ sont proportionnelles aux forces d'oscillateurs :

$$f_{21} = \frac{2m(\omega_2 - \omega_1)}{\hbar} (r_i)_{12} (r_j)_{21}. \quad (2.12)$$

Dans un système à plusieurs niveaux, la force d'oscillateur associée à une transition caractérise la force (le poids) de la transition relativement aux autres transitions possibles au sein du système matériel total.

Les quantités physiques importantes introduites à travers ce développement, qui vont caractériser l'allure des spectres expérimentaux et seront des paramètres importants dans la simulation des résultats, sont les temps de relaxations T_1 et T_2 , les énergies des résonances, et les forces d'oscillateurs dans une moindre mesure puisque notre expérience ne permet pas d'effectuer leur mesure de façon absolue.

2.1.2 Du domaine temporel au domaine spectral : l'absorption

Introduire la quantité qu'est l'absorption permet de faire la transition du domaine temporel, où les temps T_1 et T_2 ont été introduits, au domaine spectral où la notion de largeur de raie d'absorption apparaît.

Comme nous allons le voir, l'absorption s'exprime à partir de χ . Soit un champ électrique \mathbf{E} et un champ magnétique \mathbf{H} dont on considère la propagation suivant un axe (Ox) dans un milieu dissipatif :

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0(\omega) e^{ik_0 n x}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{H}(x, t) = \frac{1}{\omega \mu_0} (n \mathbf{k}_0 \wedge \mathbf{E}(x, t)), \quad (2.14)$$

où $n = n' + in''$ est l'indice complexe du milieu. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du matériau est définie par les variations de la norme du vecteur de Poynting $\mathbf{R} = \text{Re}[\mathbf{E}(x, t) \wedge \mathbf{H}(x, t)^*]$, qui est proportionnelle à :

$$\frac{\partial |\mathbf{R}|}{\partial x} \propto 2k_0 n' n''. \quad (2.15)$$

Pour lier le coefficient d'absorption à la susceptibilité, on peut remarquer que $n^2 = 1 + \chi$, soit $\text{Im}[1 + \chi] = 2n' n''$. Il en résulte que

$$\alpha(\omega) = k_0 \text{Im}[\chi(\omega)] = \frac{\omega}{c} \text{Im}[\chi(\omega)]. \quad (2.16)$$

À partir de l'expression (2.11) de la susceptibilité $\chi^{(1)}(\omega)$, on peut prévoir le profil d'une raie d'absorption dans le régime linéaire associé à un système à deux niveaux. $\chi^{(1)}(\omega)$ est composée de la somme de termes $\frac{1}{\omega - \omega_{12} + i\Gamma_{12}}$. En prenant la partie imaginaire de $\chi^{(1)}(\omega)$, on s'attend à observer à travers l'absorption linéaire, la somme de Lorentziennes centrées sur la pulsation propre ω_{12} et de demi-largeur à mi-hauteur Γ_{12} , puisque :

$$\text{Im}\left(\frac{1}{\omega - \omega_{12} + i\Gamma_{12}}\right) = \frac{\Gamma_{12}}{(\omega - \omega_{12})^2 + \Gamma_{12}^2}. \quad (2.17)$$

Il est remarquable que la largeur Γ_{22} , dite longitudinale, ait disparu et que seule la largeur Γ_{12} , dite transverse, subsiste. Le rôle de T_2 prend alors une importance particulière, il définit la largeur à mi-hauteur de la raie Lorentzienne correspondant à la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$:

$$\Gamma_h = 2 \Gamma_{12} = \frac{2}{T_2}. \quad (2.18)$$

Cette largeur Γ_h est appelée la largeur « homogène » de la transition.

2.1.3 Saturation d'absorption d'un système à deux niveaux

Nous allons maintenant présenter le principe de la spectroscopie de saturation d'absorption. Nous continuons avec l'exemple du système à deux niveaux pour présenter les bases de la saturation d'absorption. Nous adapterons ensuite le discours au cas de l'exciton dans les nanotubes de carbone qui est un boson composite.

Considérons un ensemble de systèmes à deux niveaux dont la distribution de pulsation propre suit une loi gaussienne de largeur σ . Comme le montre la Fig.2.1, chacun de ces systèmes à deux niveaux présente un profil d'absorption Lorentzien

de largeur Γ_h , et le profil d'absorption de l'ensemble est la superposition de chaque Lorentzienne. Si $\sigma \gg \Gamma_h$, le profil résultant de cette mesure d'ensemble a une largeur dite inhomogène Γ_{inh} , qui est très grand devant Γ_h et approximativement donné par σ .

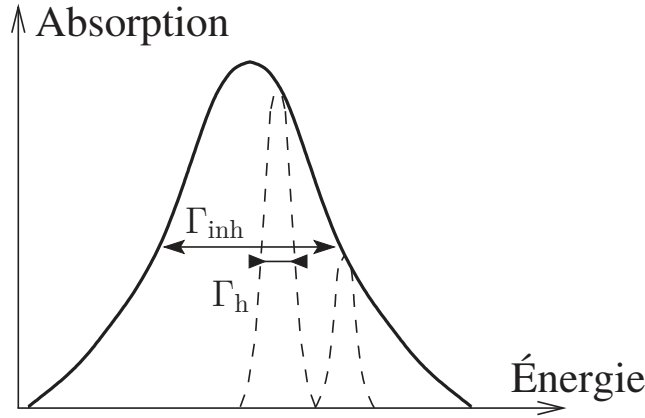


FIGURE 2.1 – Absorption linéaire d'un ensemble de systèmes à deux niveaux présentant un élargissement inhomogène Γ_{inh} . Des Lorentziennes de largeur Γ_h ont été ajoutées pour illustrer la réponse homogène de deux systèmes à deux niveaux particuliers.

Nous allons voir que la technique de saturation d'absorption permet de s'affranchir de l'élargissement inhomogène, et d'obtenir la réponse homogène d'un sous-ensemble de systèmes à deux niveaux. Pour cela, il faut saturer l'absorption d'une famille de nanotubes grâce à un laser dit de pompe, de forte intensité et de faible largeur spectrale Γ_{laser} devant Γ_h :

$$\Gamma_{laser} \ll \Gamma_h \quad (2.19)$$

Saturation par une pompe intense

L'absorption saturée du laser de pompe peut être déterminée à partir de la susceptibilité, c'est-à-dire en sommant tous les ordres $\chi^{(n)}$. Pour décrire notre mesure, il suffit de déterminer le terme au premier ordre en I_p du développement limité de l'absorption saturée. Ce terme, qui correspond à la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$, reste complexe à déterminer dans un cas général.

Dans un système à deux niveaux, la résolution des équations de Bloch optique, qui déterminent l'évolution des populations, permet d'obtenir directement l'absorption saturée du laser de pompe [131] :

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\Gamma_{12}^2}{(\omega_p - \omega_{12})^2 + \Gamma_{12}^2(1 + \frac{I_p}{I_{sat}})} \quad (2.20)$$

où α_0 est le coefficient d'absorption du système hors saturation, Γ_{12} est la largeur de la transition résonante hors saturation, I_p est l'intensité du laser de pompe et I_{sat} est l'intensité dite de saturation. L'amplitude du pic d'absorption lorsque l'énergie

du laser $\hbar\omega_p$ est en résonance avec l'énergie de la transition $\hbar\omega_{12}$, dans les conditions de saturation, est :

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + \frac{I_p}{I_{\text{sat}}}}. \quad (2.21)$$

Le rapport $\frac{I_p}{I_{\text{sat}}}$ est proportionnel à la quantité $\frac{1}{\hbar^2} |\langle 2 | \mathbf{er} \cdot \mathbf{E}_p | 1 \rangle|^2$ où $|1\rangle$ est l'état fondamental du système à deux niveaux et $|2\rangle$ est son état excité, tandis que E_p est l'amplitude du champ électrique du laser de pompe.

Dans le régime de faible excitation $\frac{I_p}{I_{\text{sat}}} \ll 1$, le développement limité de (2.20) au premier ordre en I_p donne :

$$\alpha \sim \alpha_0 \frac{\Gamma_{12}^2}{(\omega_p - \omega_{12})^2 + \Gamma_{12}^2} \left[1 - \frac{\Gamma_{12} \frac{I_p}{I_{\text{sat}}}}{(\omega_p - \omega_{12})^2 + \Gamma_{12}^2} \right] \quad (2.22)$$

À mesure que I_p augmente, le coefficient d'absorption du laser de pompe diminue (signe négatif dans (2.22)) par rapport au régime non saturé. Cette saturation peut également être induite sur un laser supplémentaire, que nous qualifierons de sonde. Sous l'effet de la pompe intense, l'absorption du laser de sonde est alors sensiblement diminuée si et seulement si son énergie est résonante avec la transition saturée.

L'effet *hole-burning*

Examinons maintenant le cas d'un ensemble de systèmes à deux niveaux en présence d'une pompe qui en saturer un sous-ensemble de manière sélective spectrale. Le faisceau de sonde est moins absorbé uniquement pour les énergies

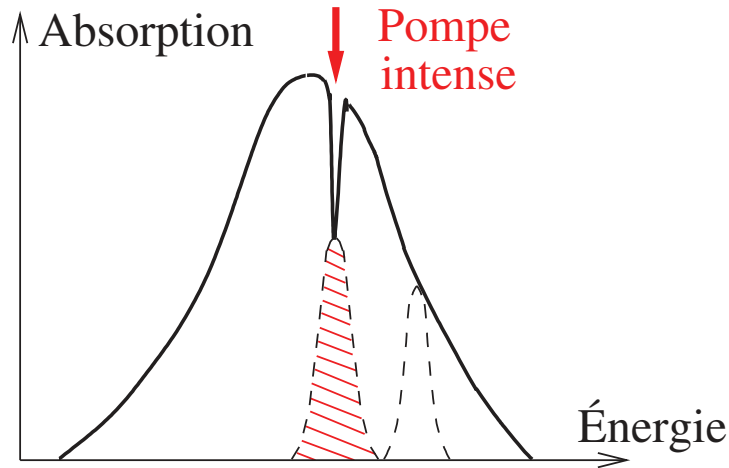


FIGURE 2.2 – Illustration de l'absorption d'un ensemble de systèmes à deux niveaux dont l'absorption d'un sous-ensemble (représentée par la lorentzienne hachurée de largeur arbitraire) est saturée par un laser de pompe intense. Dans le spectre d'absorption d'ensemble, on observe un trou centré sur l'énergie du laser de pompe.

proches de l'énergie de la pompe, sur une largeur spectrale caractéristique Γ_h . Un « trou » sera creusé (d'où le terme « *hole-burning* ») dans le spectre d'absorption

(voir Fig. 2.2).

L'effet de cette saturation par un laser de pompe sur l'absorption d'un laser de sonde, peut être obtenu en déterminant la matrice densité au premier ordre en champ de sonde mais à tous les ordres en champ de pompe [132]. Bloembergen et Shen [132] ont ainsi déterminé l'absorption $\alpha_{hb}(\omega_s)$ en configuration *hole-burning*. Il est instructif de comprendre quelles sont les modifications induites par la saturation sur le signal mesuré, et de comparer les grandeurs liées à cette mesure avec les grandeurs physiques définies dans le cas linéaire qui a été présenté dans la partie 2.1.1. En particulier, une des grandeurs caractéristiques dans $\alpha_{hb}(\omega_s)$, est le paramètre qui définit la demi-largeur à mi hauteur Γ_{hb} du trou creusé dans le spectre d'absorption :

$$\Gamma_{hb} = \Gamma_{12} \left[1 + \left(1 + \frac{I_p}{I_{\text{sat}}} \right)^{1/2} \right] \quad (2.23)$$

Les variations de cet élargissement avec I_p proviennent du changement de régime de saturation du sous-ensemble de système à deux niveaux pompés. Les systèmes à deux niveaux en résonance avec la pompe quittent le régime de saturation linéaire lorsque $I_p \sim I_{\text{sat}}$. La saturation est alors plus efficace sur les ailes du trou dans l'absorption qu'en son centre, et le trou spectral s'élargit.

L'origine de cet élargissement est très différent du cas des transitions excitoniques du nanotube que nous décrirons plus tard.

Dans le régime de faible saturation $\frac{I_p}{I_{\text{sat}}} \ll 1$, cette expression se réduit à $\Gamma_{hb} = 2\Gamma_{12}$, l'absorption de la sonde s'écrit alors :

$$\alpha_{hb} \sim \alpha_0 \left[1 - I_p \frac{\Gamma_{hb}^2/2I_{\text{sat}}}{[(\omega_s - \omega_p) + 2(\omega_p - \omega_{12})]^2 + \Gamma_{hb}^2} \right] = \alpha_0 [1 - I_p \mathcal{L}], \quad (2.24)$$

avec

$$\mathcal{L} = \frac{\Gamma_{hb}^2/2I_{\text{sat}}}{[(\omega_s - \omega_p) + 2(\omega_p - \omega_{12})]^2 + \Gamma_{hb}^2}. \quad (2.25)$$

C'est à dire que le spectre obtenu lors de la mesure de *hole-burning* présente une demi-largeur à mi-hauteur qui est égale à la largeur homogène de la transition saturée. La largeur du trou creusé dans le spectre d'absorption permet ainsi de résoudre la largeur homogène des systèmes à deux niveaux pompés.

2.1.4 Origine des non-linéarités dans le cas des excitons

Nous avons introduit l'effet de la saturation d'absorption grâce à l'exemple du système à deux niveaux. Il est maintenant nécessaire de présenter l'origine des non-linéarités dans le cas des transitions excitoniques du nanotube de carbone.

En premier lieu, l'absorption saturée (2.20) déterminée par la résolution des équations de Bloch optique n'est plus valide pour les bosons composites que sont les excitons dans le nanotube de carbone. Comme nous l'avons remarqué, c'est la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ qui permet de rendre compte de l'effet de saturation d'absorption au premier ordre en intensité de pompe I_p . Pour interpréter nos

expériences, nous devons donc raisonner directement en terme du $\chi^{(3)}$. Cependant, nous verrons dans la partie 2.4 qu'il nous faudra intégrer davantage de termes que ceux responsable de la saturation d'absorption, afin de rendre compte de la réponse du biexciton dans le cadre de nos expériences.

Nous allons discuter des origines des non-linéarités excitoniques dans le nanotube de carbone. On utilise pour cela l'expression Lorentzienne de la susceptibilité linéaire associée à une transition excitonique à l'énergie E_0 :

$$\chi(E) = \frac{f}{E - E_0 + i\Gamma} \quad (2.26)$$

On distingue trois effets de saturation dont nous allons discuter les origines par la suite [133] :

- la variation $\Delta\Gamma$ de la largeur homogène elle-même.
- la variation Δf de la force d'oscillateur de la transition.
- la variation de l'énergie E_0 de la résonance, dont les effets sont négligeables devant les variations $\Delta\Gamma$ et Δf dans le régime de faible excitation [134].

En considérant les deux effets $\Delta\Gamma$ et Δf , la susceptibilité saturée s'écrit [133] :

$$\chi(E)_{\text{sat}} = \frac{f + \Delta f}{E - E_0 + i(\Gamma + \Delta\Gamma)}. \quad (2.27)$$

La variation $\Delta\Gamma$ de la largeur homogène provient de l'élargissement collisionnel. En effet, nous avons vu dans la partie 1.2.5 que les probabilités d'annihilation exciton-exciton de type Auger augmentent sensiblement avec le nombre d'excitons. Ceci a pour effet de réduire le temps de vie de l'exciton et d'augmenter la largeur longitudinale excitonique.

Les probabilités de diffusions exciton-exciton augmentent également avec le nombre d'excitons pompés. La diffusion exciton-exciton ne modifie pas la population d'excitons, elle la redistribue dans l'espace des vecteurs d'ondes défini par les sous-bandes excitoniques. A chaque interaction diffusive un déphasage de la fonction d'onde de l'exciton est induit, réduisant la cohérence de l'état excitonique et augmentant la largeur transverse de la transition excitonique.

Ces phénomènes se distinguent du cas du système à deux niveaux où l'élargissement (2.23) est du à la saturation de systèmes supplémentaires.

La saturation (non linéarité) est également réalisée par la diminution Δf de la force d'oscillateur de la résonance. L'existence d'une densité critique de porteurs de charge pour laquelle l'espace des phases est rempli provient du fait que les excitons sont des bosons composites et le caractère fermionique intrinsèque de l'électron et du trou ne peut être effacé [135]. Ainsi le nombre d'états disponibles pour la création d'excitons diminue à mesure que l'intensité de pompe augmente. D'où l'effet de saturation.

La réduction de la force d'oscillateur est également provoquée par la modification de la fonction d'onde de chaque porteur de charge sous l'effet de ses interactions coulombiennes avec le bain de porteurs de charge environnant [135]. Cependant, dans le cas unidimensionnel du nanotube de carbone, la réduction de la force d'oscillateur

due à la modification de la fonction d'onde des porteurs de charge est 6 fois moins important que l'effet du remplissage de l'espace des phases électroniques [5].

La Fig. 2.3 montre l'effet des variations $\Delta\Gamma$ et Δf dans le signal non linéaire excitonique.

La courbe en pointillée sur les Fig. 2.3(a) et Fig. 2.3(b) représente la réponse non-

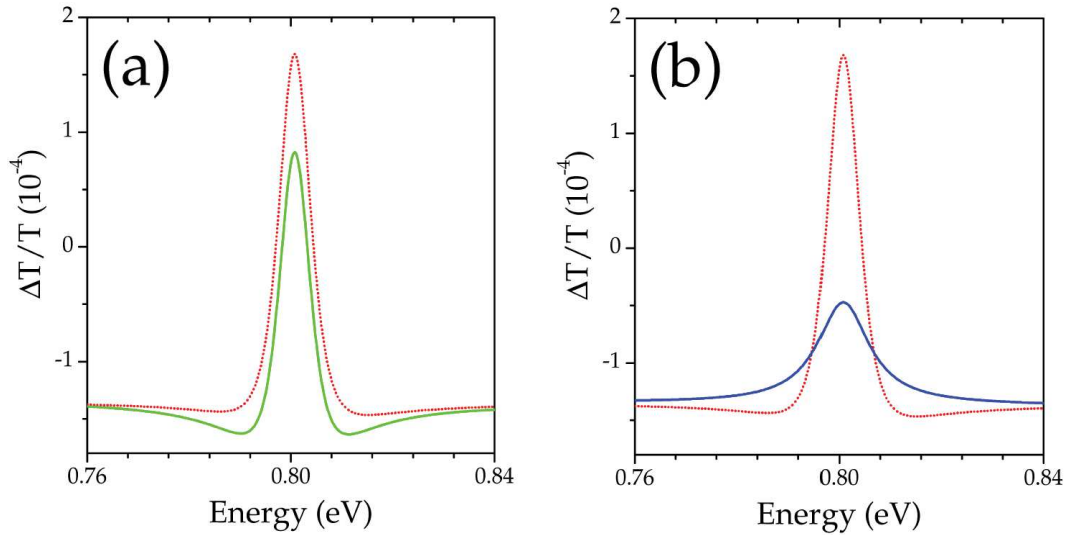


FIGURE 2.3 – Contributions $\Delta\Gamma$ (a) et Δf (b) dans le signal non linéaire excitonique. D'après [133]

linéaire du nanotube, que nous décrirons dans la partie suivante. L'effet de l'élargissement collisionnel $\Delta\Gamma$ est montrée en courbe pleine sur la Fig. 2.3(a) et l'effet de la modification de la force d'oscillateur Δf est montrée en courbe pleine sur la Fig. 2.3(b). Ces deux contributions ont des effets différents sur la forme de raie de l'exciton. Ceci a permis à Nguyen *et al.* de déterminer que l'élargissement collisionnel domine la saturation d'absorption de la transition excitonique dans le nanotube de carbone [5, 133]. Et ce d'un ordre de grandeur devant la modification de la force d'oscillateur de la transition.

2.1.5 Transmission différentielle normalisée et photoblanchiment de l'exciton

Nous en venons à décrire la réponse non-linéaire du nanotube de carbone. Bien que les origines des non-linéarités soient différentes entre l'exemple du système à deux niveaux et les excitons dans le nanotube de carbone, la phénoménologie de la technique de *hole-burning* est la même. La Fig. 2.4(a) montre un spectre d'absorption linéaire, élargi de manière inhomogène, d'un échantillon de nanotubes. La contribution des différentes chiralités est schématisée par des Lorentziennes tiretées. Sur la Fig. 2.4(b) est illustré le creusement d'un trou dans l'absorption de la sonde sous l'effet de la saturation d'absorption causée par la pompe intense.

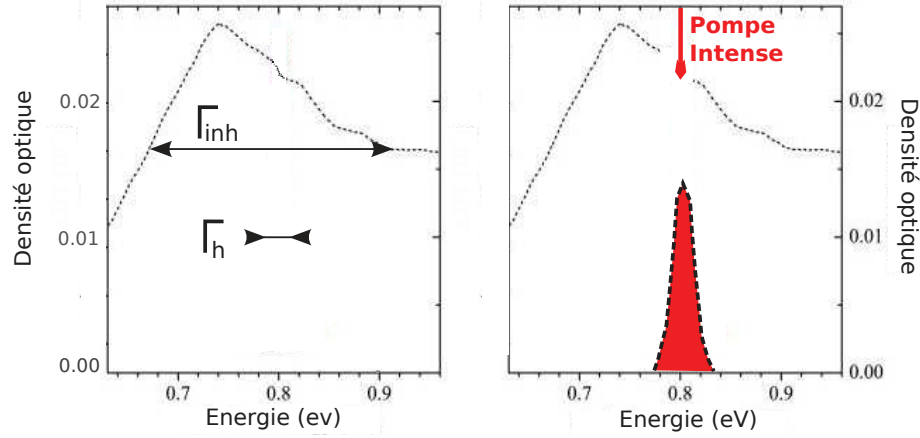


FIGURE 2.4 – (a) Absorption linéaire [5] d’un ensemble de nanotubes de carbone présentant un élargissement inhomogène Γ_{inh} . Des Lorentziennes arbitrairement larges ont été ajoutées pour illustrer la réponse homogène de deux familles de nanotubes. (b) Absorption en présence d’un laser de pompe intense.

D’un point de vue pratique, nous nous intéressons à la transmission de l’échantillon ainsi qu’à la transmission différentielle normalisée. Celle-ci est définie comme la différence entre la transmission T_{sat} de la sonde en présence du faisceau pompe et la transmission T_0 de la sonde sans pompe, le tout normalisé par T_0 :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T_{sat} - T_0}{T_0}. \quad (2.28)$$

Un exemple de signal non linéaire $\frac{\Delta T}{T}$ est présenté sur la figure 2.5. On y observe

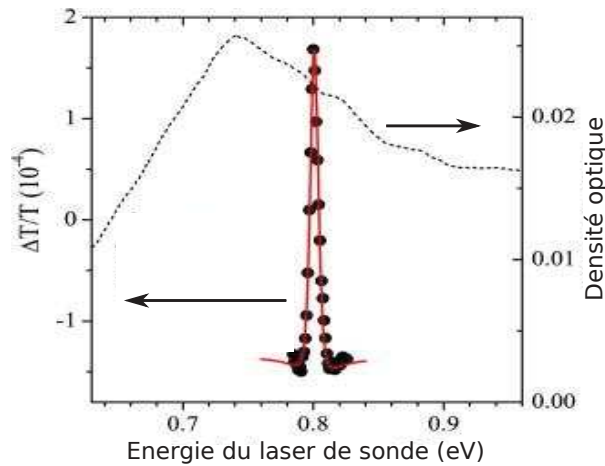


FIGURE 2.5 – Absorption linéaire (tirets) d’un ensemble de nanotube de carbone et transmission différentielle normalisée en fonction de l’énergie de sonde, pour une énergie de pompe de 0.8 eV. D’après [136].

le photoblanchiment de l’exciton ($\frac{\Delta T}{T_0} > 0$), dont la largeur de raie est la largeur homogène de la chiralité de nanotubes saturés.

2.1.6 Absorption induite et biexciton

La spectroscopie de saturation d'absorption permet d'interagir avec l'état biexcitonique en sondant la transition exciton \rightarrow biexciton. Les mécanismes de désexcitation non-radiative du biexciton ne sont pas un facteur déterminant dans l'acquisition d'un signal d'absorption, contrairement aux expériences de photoluminescence. En effet ces dernières nécessitent de capter les photons émis par le biexciton (ou des états intermédiaires) lors de sa recombinaison radiative. Or les mécanismes de désexcitation non-radiative peuvent totalement supprimer l'émission de photon (voir partie 1.3.2). En revanche, les mécanismes de désexcitation non-radiative n'influent le signal d'absorption non-linéaire qu'à travers l'élargissement de la largeur homogène (voir partie 2.1.4) de la transition exciton \rightarrow biexciton.

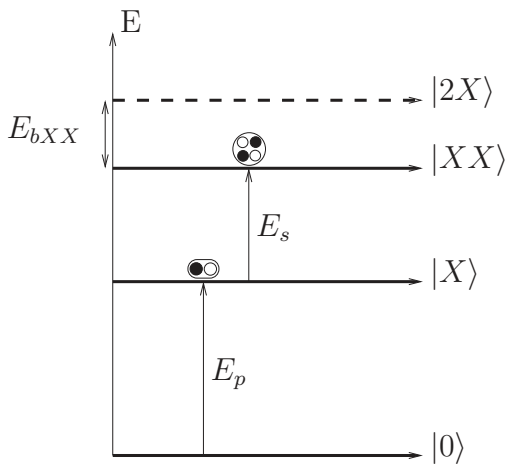


FIGURE 2.6 – Représentation des états à un exciton $|X\rangle$, deux excitons $|2X\rangle$ et celui du biexciton $|XX\rangle$.

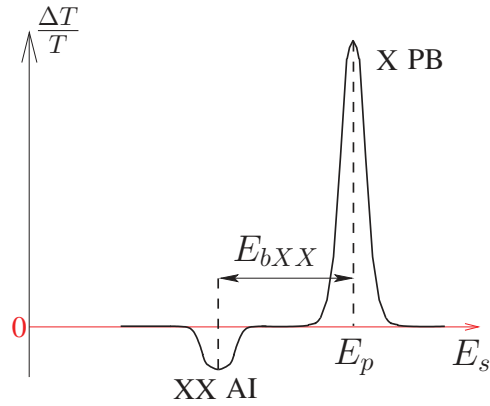


FIGURE 2.7 – Schéma d'un spectre de transmission différentielle normalisée présentant le photoblanchiment (PB) de l'exciton et l'absorption induite (AI) du biexciton.

Pour observer le biexciton dans notre expérience pompe-sonde, il s'agit de pomper la transition à un exciton $|X\rangle$ (Fig.2.6). Ceci permet de créer une population d'excitons d'énergie E_p (énergie de pompe) et d'ouvrir un canal d'absorption de l'exciton vers le biexciton à une énergie $E_p - E_{bXX}$, où E_{bXX} est l'énergie de liaison du biexciton. En effet, lorsque l'énergie de la sonde E_s est égale à celle de l'exciton diminuée de l'énergie de liaison du biexciton E_{bXX} , les photons de sonde sont absorbés par le nanotube pour former des biexcitons.

Concernant l'allure du signal expérimental, l'ouverture par la pompe de ce canal d'absorption supplémentaire induit une diminution de la transmission du faisceau de sonde. Ceci apparaît comme de l'absorption induite $\frac{\Delta T}{T_0} < 0$ dans le spectre de transmission différentielle normalisée.

Ce principe est illustré sur la Fig. 2.7 qui montre à la fois le photoblanchiment de l'exciton ($\frac{\Delta T}{T_0} > 0$ pour $E_s \approx E_p$) et l'absorption induite du biexciton ($\frac{\Delta T}{T_0} < 0$ pour $E_s \approx E_p - E_{bXX}$).

2.2 Dispositif expérimental

Le principe de mesure de notre expérience pompe-sonde étant introduit, il reste à décrire le dispositif expérimental mis en place pour la réalisation des mesures.

2.2.1 Échantillon

Mise en solution des nanotubes de carbone

Les échantillons de nanotubes étudiés par spectroscopie pompe-sonde au cours de cette thèse sont des dépôts solides sur un substrat en verre. L'utilisation de lame de verre d'épaisseur $150\text{ }\mu\text{m}$ est nécessaire pour notre expérience puisque nous mesurons la transmission des faisceaux lasers à travers l'échantillon.

La matrice utilisée pour faire les dépôts sur lame de verre a été élaborée au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'ENS Cachan par Cyrielle Roqueta et Jean-Sébastien Lauret. Le protocole de fabrication est le suivant. Une poudre de nanotubes de carbone fabriqués par ablation laser est mélangée à une solution d'eau lourde (le solvant) dont la formule chimique est D_2O , dans une proportion amenant à une concentration d'environ 0.15 mg/ml en nanotubes. La solution contient également du cholate de sodium (NaCholate) de concentration en masse d'environ 2% , qui sert de surfactant afin d'isoler les nanotubes en micelles. La formation de micelles avec les nanotubes est spontanée puisque le surfactant NaCholate possède une tête hydrophobe qui s'agrége autour du nanotube également hydrophobe, et une tête hydrophile qui s'oriente vers l'eau lourde. La nécessité d'isoler en micelle les nanotubes pour obtenir un signal de photoluminescence a été discuté dans la section 1.2.3.

L'intérêt de l'eau lourde est double. D'une part son spectre d'absorption autour de $1.5\text{ }\mu\text{m}$ montre une faible absorption du rayonnement contrairement à l'eau (H_2O). D'autre part, sa masse volumique est telle qu'elle facilite la centrifugation de la solution (une étape ultérieure de la préparation de l'échantillon).

Des études préliminaires en spectroscopie par saturation d'absorption (non décrites dans ce manuscrit) nous ont permis de déterminer que l'observation d'un signal non-linéaire excitonique nécessite un dépôt d'une épaisseur inférieure à $500\text{ }\mu\text{m}$. En effet, un dépôt épais a tendance à se craqueler aux températures cryogéniques, provoquant la diffusion des faisceaux lasers et réduisant la transmission de la sonde.

Sonication

Lors de la mise en solution, la grande majorité des nanotubes sont agrégés en fagot avant d'être isolés en micelles. La sonication par ultrasons permet de disloquer les fagots et favorise la création de micelles contenant un seul nanotube. La fréquence des ultrasons utilisée est de 20 kHz .

La vibration du milieu contenant les nanotubes est induite par un doigt à ultrason plongé dans la solution. La puissance de sonication est de 25 W , sur une durée de 60 minutes . Afin d'empêcher la surchauffe de la solution lors de la sonication, le contenant de la solution est placé dans un bain maintenu à 2°C . Une puissance de sonication trop importante peut entraîner la création de défauts structuraux au sein

du nanotube et diminuer son rendement radiatif, voire une rupture du nanotube en plusieurs morceaux [136].

Après sonication, la majorité des micelles formées contiennent plus d'un nanotube et doivent être éliminées.

Centrifugation

La séparation des micelles en fonction du nombre de nanotubes qu'elles contiennent est réalisée par centrifugation. Celle-ci permet de séparer les micelles contenant des nanotubes isolés du reste des micelles, contenant des fagots, puisque la masse volumique des micelles varie en fonction du nombre de nanotubes qu'elles contiennent. La centrifugation conduit à un gradient de densité, les micelles à un nanotube sur-nageant près de la surface.

Conservation en gélatine

La suite de la préparation des échantillons a été réalisée au laboratoire Charles Coulomb.

Afin d'une part de figer la solution dans une configuration où les nanotubes sont majoritairement isolés et d'autre part de permettre des dépôts, une gélatine est introduite dans la solution. La dissolution de la gélatine est effectuée sous chauffage aux environs de 80 ° C. La gélatine utilisée est une gélatine alimentaire. La quantité de gélatine introduite dans la solution de nanotubes est très variable : de quelques pourcents en masse jusqu'à 20%. Le critère qui définit la quantité de gélatine introduite est la solidification de la solution lors du retour à température ambiante. Une trop grande quantité de gélatine introduite est caractérisée par la floculation de la solution. La solution solidifiée est conservable durant plusieurs mois.

Dépôt sur substrat de verre

Afin de déposer la solution sur le substrat de l'échantillon, il est nécessaire de réchauffer la solution afin de liquéfier la gélatine. Le dépôt d'une goutte de solution est effectué à la pipette sur une lame de verre de microscope d'épaisseur 150 μm découpée en un carré d'environ 5 mm de coté (contrainte géométrique du cryostat (voir section 2.2.2)), préalablement nettoyée dans un bain d'acétone.

Il est ensuite nécessaire d'attendre quelques heures pour que la goutte contenant les nanotubes isolés en micelles sèche complètement.

2.2.2 Table optique et dispositif expérimental

La figure 2.8 présente un schéma du dispositif expérimental.

Lasers

La première source laser de notre dispositif expérimental est une plate-forme de modulation Anritsu sur laquelle peuvent être insérés jusqu'à 8 lasers, du type

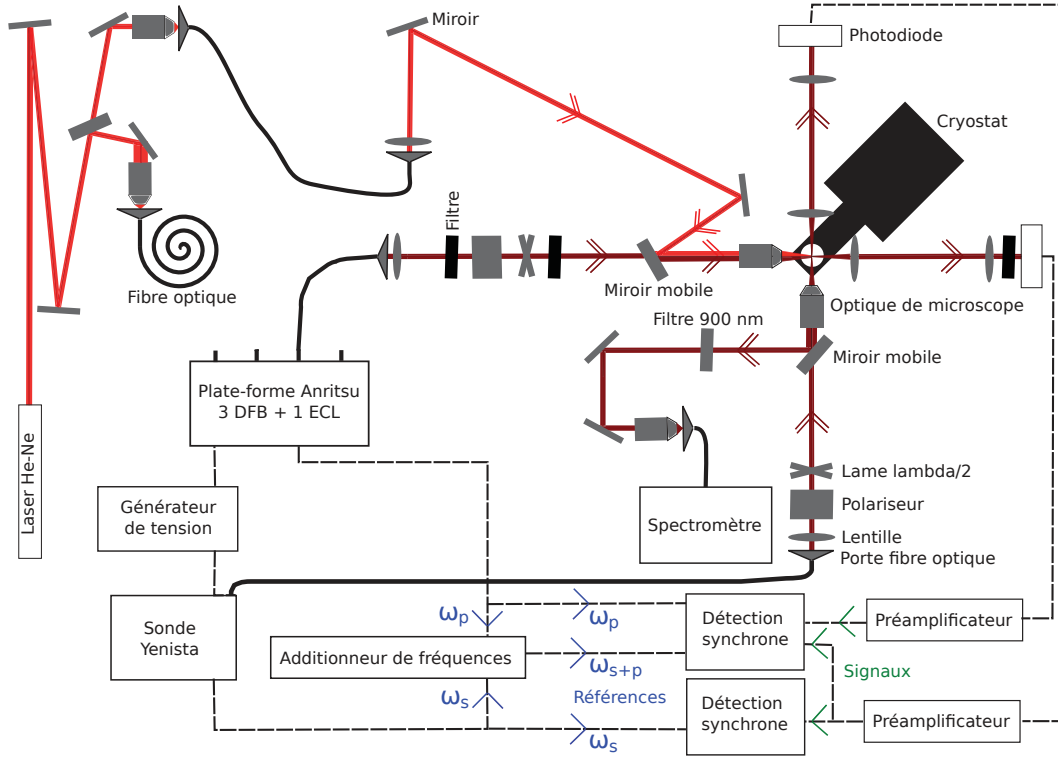


FIGURE 2.8 – Schéma du dispositif expérimental.

« distributed feedback diode-laser » (DFB) ou « External Cavity Control » (ECL), dans les 8 tiroirs prévus à cet effet :

- **tiroir 1 : DFB 1550 nm (0.800 eV)**, puissance réglable de 0.20 à 30.00 mW.
- **tiroir 2 : ECL accordable de 1520 nm à 1600 nm (0.816 à 0.775 eV)**, puissance réglable de 0.20 à 15.00 mW.
- **tiroir 3 : DFB 1495 nm (0.829 eV)**, puissance réglable de 0.20 à 30.00 mW.
- **tiroir 4 : DFB 1331 nm (0.931 eV)**, puissance réglable de 0.20 à 30.00 mW.

L'intensité des faisceaux lasers peut être modulée directement à partir du courant d'injection des diodes lasers, pour des fréquences allant de 1 Hz à 10 MHz.

Les sources lasers précédemment décrites ont permis à D.T. Nguyen du laboratoire Pierre Aigrain d'étudier l'exciton dans les nanotubes de carbone [137, 5, 138, 133, 136]. Nous allons maintenant présenter les modifications que nous avons apporté au montage expérimental, déménagé au Laboratoire Charles Coulomb, dans le but d'observer le biexciton dans les nanotubes de carbone.

Le nouvel instrument installé pour étudier le biexciton est une source laser ECL bas bruit, le modèle T100s de Yenista Optics, accordable de 1470 nm à 1660 nm (0.844 à 0.747 eV). Cette source permet de sonder des longueurs d'ondes plus basses que l'ECL de la plate-forme Anritsu présenté précédemment.

Cette nouvelle source ECL est modulable en intensité par une source de courant

externe. Nous avons utilisé un générateur de tension, de la marque Keithley, cadencé par la plate-forme Anritsu afin de synchroniser la modulation de ce laser avec les autres. Les impulsions de tension en créneau d'amplitude 4.5 V fournies par le générateur externe ont été réglées de telle sorte que la tension de crête (4.55 V) soit inférieure au seuil de dommage de l'ECL bas bruit (5 V en entrée, soit 100 mA au niveau de la cavité laser).

Cependant nous avons identifié un défaut de la source de tension : elle génère à l'allumage un pic de tension bien supérieur à la tension maximale supportée par la source ECL bas bruit. Ce pic de tension à l'allumage n'est pas généré si les impulsions de la source de tension sont de type sinusoïdal. C'est pourquoi lors de l'implémentation du contrôle de ces appareils dans le programme informatique d'automatisation des mesures, nous avons intégré, en guise de sécurité, une transition automatique vers le mode d'impulsions sinusoïdales du générateur de tension lors des phases d'allumage et d'extinction de ce dernier. Le mode de fonctionnement hors phase d'allumage est automatiquement basculé vers les impulsions en créneaux nécessaires à la modulation de la source ECL bas bruit.

La caractéristique principale de ces lasers est leur faible largeur spectrale, ce qui est un facteur important pour la réalisation d'expériences de spectroscopie pompe-sonde résolues spectralement. La largeur spectrale des lasers précédemment décrits est de l'ordre de 10^{-4} meV, ce qui est de quatre ordres de grandeur inférieur à la largeur homogène des transitions excitoniques, comme nous le verrons. La condition (2.19) de résolution des raies excitoniques est respectée. De façon générale, les lasers DFB sont utilisés comme laser de pompe tandis que les lasers ECL accordables sont utilisés comme laser de sonde. Des précisions sur l'utilisation de ces lasers seront données à chaque configuration décrite plus tard.

Des sources lasers annexes sont également disponibles :

- Un laser Hélium-Néon émettant dans le visible à une longueur d'onde de 633 nm (1.96 eV).
- Un laser Titane-Saphir continu et accordable de 704 nm à 835 nm (1.48 eV à 1.76 eV).
- Des lasers à semiconducteur émettant aux longueurs d'onde de 473, 532 et 905 nm (respectivement 2.62, 2.33 et 1.37 eV).

Modulation des lasers et détection synchrone

Un moyen de réaliser de la spectroscopie par saturation d'absorption est d'enregistrer la transmission différentielle normalisée $\frac{T_{sat}-T_0}{T_0}$ en mesurant :

$$\frac{I_{s,trans} - I_{s,trans,0}}{I_{s,trans,0}}, \quad (2.29)$$

où :

$$I_{s,trans} = I_{s,in}T_{sat} = I_{s,in}RT_0 + I_{s,in}R\alpha_0LI_p, \quad (2.30)$$

$$I_{s,trans,0} = I_{s,in}RT_0, \quad (2.31)$$

avec $I_{s,in}$ l'intensité de la sonde incidente sur l'échantillon, R la fonction de réponse des optiques entre l'échantillon et les détecteurs, et L la fonction déterminant l'allure spectrale du signal non-linéaire (équivalent de \mathcal{L} définie par (2.25)).

L'enjeu est d'extraire la modification de transmission $I_{s,in}R\alpha_0LI_p$ induite par la pompe, puis de la normaliser par la transmission sans pompe $I_{s,in}RT_0$ pour s'affranchir du bruit d'intensité de la sonde et de la fonction de réponse R . Cependant, dans la mesure où la modification de transmission est petite devant $I_{s,in}RT_0$, il est impossible de mesurer directement ce terme de saturation.

En modulant I_p , la composante $I_{s,in}R\alpha_0LI_p$ paraît *a priori* mesurable avec une détection synchrone (DS), qui est un amplificateur sélectif en fréquence. Cependant, une seconde difficulté expérimentale s'ajoute : la diffusion du laser de pompe sur la photo-diode de sonde. Le faisceau de sonde est par construction faible en intensité devant le faisceau de pompe. Ainsi lorsque les faisceaux sont résonants en énergie (photoblanchiment), la diffusion du faisceau de pompe ne peut être coupée par un filtre et vient se superposer à $I_{s,in}R\alpha_0LI_p$ sur la photo-diode de sonde.

Nous allons présenter la façon dont la technique de double modulation permet d'effectuer la mesure de $I_{s,in}R\alpha_0LI_p$.

Grâce à la plate-forme de modulation Anritsu, l'intensité I_p du faisceau de pompe est modulée à une fréquence $\omega_{mod,p} = 160$ kHz :

$$I_p = I_{p,max} \cos(\omega_{mod,p} + \varphi_p). \quad (2.32)$$

La source ECL bas bruit permet quant à elle, grâce au générateur de tension, de moduler l'intensité $I_{s,inc}$ du faisceau de sonde incident à une fréquence $\omega_{mod,s} = 106$ kHz :

$$I_{s,inc} = I_{s,max} \cos(\omega_{mod,s} + \varphi_s). \quad (2.33)$$

L'intensité $I_{s,trans}$ du faisceau de sonde transmis prend alors la forme :

$$\begin{aligned} I_{s,trans} &= I_{s,max}R \cdot T_0 \cdot \cos(\omega_{mod,s} + \varphi_s) \\ &+ \frac{1}{2}I_{s,max}R \cdot \alpha_0LI_{p,max} \cdot \cos(\omega_{mod,p+s} + \varphi_{p+s}) \\ &+ \frac{1}{2}I_{s,max}R \cdot \alpha_0LI_{p,max} \cdot \cos(\omega_{mod,p-s} + \varphi_{p-s}), \end{aligned} \quad (2.34)$$

où nous avons utilisé les notations $\omega_{mod,p\pm s} = \omega_{mod,p} \pm \omega_{mod,s}$ et $\varphi_{p\pm s} = \varphi_p \pm \varphi_s$. Le signal à l'une des fréquences $\omega_{mod,p\pm s}$ correspond à la transmission différentielle. En choisissant de mesurer le signal à la fréquence somme $\omega_{mod,p+s}$ (nous justifierons ceci dans un instant), l'intensité lumineuse $I_+ = \frac{1}{2}I_{s,max} \cdot \alpha_0LI_{p,max}$ est transformée en une tension U_+ par le système de détection¹ :

$$U_+ = \mathcal{T}I_+, \quad (2.35)$$

où \mathcal{T} est la fonction de réponse du système de détection.

Afin de normaliser I_+ par $I_{s,max}RT_0$ et de s'affranchir de la réponse \mathcal{T} du système

1. Le système de détection est composé d'une photodiode, d'un préamplificateur et de la détection synchrone

de détection, le signal à la fréquence de modulation de la sonde est enregistré simultanément. Cela fournit la tension $U_s = \mathcal{T}I_s = \mathcal{T}I_{s,max}R \cdot T_0$, et permet la mesure de la transmission différentielle normalisée :

$$\frac{U_+}{U_s} = \frac{I_+}{I_s} = \frac{1}{2} \frac{\alpha_0 L I_{p,max}}{T_0} = \frac{1}{2} \frac{T_{sat} - T_0}{T_0}. \quad (2.36)$$

Pour cela, nous utilisons deux DSs : la première est synchronisée à la fréquence $\omega_{mod,s}$ pour mesurer U_s , la deuxième est quant à elle synchronisée à la fréquence somme $\omega_{mod,p+s}$ pour mesurer U_+ . La référence à la fréquence somme $\omega_{mod,p+s}$ est générée par un additionneur de fréquence qui multiplie les références à $\omega_{mod,s}$ et $\omega_{mod,p}$, puis extrait la composante haute fréquence (*cf.* Fig. 2.8). La constante de temps τ , qui définit la bande passante $\frac{1}{\tau}$ centrée sur la fréquence de référence fournie à la DS, varie de 100 à 500 ms. La mesure est effectuée sur une durée égale à 3 fois cette constante de temps. Ainsi, la mesure du signal à la fréquence somme $\omega_{mod,p+s}$ permet d'utiliser une constante de temps plus petite que dans le cas d'une mesure du signal à $\omega_{mod,p-s}$.

Enfin, la transmission différentielle normalisée est affichée et enregistrée via l'interface graphique de l'ordinateur.

Lors des études dans le régime d'énergie permettant d'observer des effets d'absorption induite, les deux faisceaux pompes et sondes ont des longueurs d'onde sensiblement différentes. Pour s'affranchir des diffusions de la pompe, il suffit de placer devant la photo-diode de sonde un filtre passe-bande qui coupe le laser de pompe. La transmission de ce filtre est $T_{filtre} = 80\%$ aux longueurs d'onde du laser de sonde. La technique de double modulation n'est alors plus nécessaire et nous travaillons dans une configuration en simple modulation : seule la pompe est modulée.

Le signal mesuré est alors celui modulé à la fréquence de pompe, qui correspond à $T_{sat} - T_0 = I_{s,in} \alpha_0 L I_{p,max}$. La normalisation est cette fois manuelle : un spectre de référence $I_{s,in} T_0$ doit être enregistré au préalable, afin de normaliser le signal $T_{sat} - T_0$ mesuré en simple modulation. Nous verrons dans la partie 2.3.3, la comparaison entre deux mesures en simple et double modulation.

Alignement et superposition des faisceaux

Les faisceaux sonde et pompe sont acheminés depuis les sources lasers vers la table optique par des fibres optiques monomodes (*cf.* Fig. 2.8). La procédure d'alignement est identique pour les faisceaux de pompe et de sonde. La première étape se fait en utilisant un laser visible et consiste à obtenir un faisceau parallèle en plaçant la sortie de la fibre optique dans le plan focal d'une lentille convergente dite de collimation. Le faisceau parallèle obtenu est ensuite polarisé rectilignement grâce à un polariseur. Une lame $\lambda/2$, placée après le polariseur, permet de faire tourner l'axe de polarisation. Le faisceau parallèle est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif de microscope de distance focale 10 mm et une ouverture numérique de 0.25, ou une lentille de distance focale 50 mm selon la densité d'excitation souhaitée. Cet objectif et cette lentille sont traités pour minimiser les aberrations chromatiques vers 1,5 μm . Lorsque le faisceau est focalisé par l'objectif de microscope, le diamètre des spots lumineux est de 6 μm [137], tandis que ce diamètre augmente à 20 μm

avec la lentille. Après traversée de l'échantillon, le faisceau divergent est collimaté puis focalisé sur une photodiode grâce à deux lentilles convergentes.

Un des critères principaux assurant l'interaction non-linéaire au sein de l'échantillon lors d'expériences de spectroscopie par saturation d'absorption, est la bonne superposition² des points de focalisation des faisceaux de pompe et de sonde. Pour assurer cette superposition, une plaque en or de dimension $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ dont le centre est un trou carré de dimension $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (*pinhole* en anglais), est placé à la place de l'échantillon. Les deux faisceaux visibles, orientés à 90° l'un par rapport à l'autre, sont focalisés dans ce *pinhole*. Pour optimiser la transmission à travers le *pinhole*, la position de toutes les optiques est ajustée. En particulier, la position des objectifs de microscope ou des lentilles de focalisation est critique, et ces optiques sont montées sur des moteurs piézoélectriques afin de permettre des mouvements sub-micrométriques.

Ceci fait, les lasers visibles sont remplacés par les lasers infrarouges. Tous les paramètres préréglés dans le visible doivent être ré-optimisés puisque les focales des optiques varient avec la longueur d'onde des lasers. L'optimisation ne pouvant plus se faire à l'oeil, elle se fait en observant le signal reçu par les photodiodes. Le critère mesurant la qualité de la superposition des faisceaux de pompe et de sonde est le pourcentage de transmission de ces faisceaux à travers le *pinhole*. Une référence I_{ref} est prise hors *pinhole* en déplaçant le porte échantillon sur lequel le *pinhole* est fixé. Puis l'intensité transmise $I_{pinhole}$ à travers le *pinhole* est mesurée et le pourcentage de transmission $\frac{I_{ref}}{I_{pinhole}}$ peut être calculé. Le pourcentage minimal de transmission des faisceaux de pompe et de sonde caractérisant un alignement correct est 95% avec les objectifs de microscope et 80% avec les lentilles.

Une des conséquences de la dépendance de l'intensité transmise de la sonde avec l'intensité I_p de la pompe (voir eq(2.30)), est la sensibilité du signal non linéaire au profil d'intensité du laser de pompe dans le plan de focalisation. En effet, I_p est une fonction $I_p(x, y)$ dépendante des coordonnées spatiales dans le plan de focalisation (x, y) . Le profil d'intensité après focalisation peut être approximé par un profil gaussien. Au centre du spot (au centre du profil gaussien) l'intensité de pompe n'est pas la même qu'en ses bord. La moyenne de ces variations induit des incertitudes sur le signal non-linéaire. C'est pourquoi, une fois l'alignement optimisé, il est judicieux de reculer l'optique de focalisation du faisceau de pompe afin de focaliser légèrement en amont du plan de l'échantillon. Le critère choisi est de diminuer le niveau de signal non-linéaire d'un facteur deux. Ceci a pour effet d'élargir le profil gaussien $I_p(x, y)$ au niveau de l'échantillon et de minimiser ainsi les variations d'intensité de la pompe sur la surface illuminée par le faisceau de sonde.

La troisième voie apparaissant sur la Fig.2.8, permet de faire coïncider le faisceau

2. Les diamètres des spots des deux lasers étant de l'ordre du micromètre, une bonne stabilité mécanique de la table optique est importante. Pour cela, la température de la pièce est maintenue constante et la table optique est placée sur coussin d'air, afin d'isoler le montage expérimental des vibrations transmises par le sol.

de l'Hélium-Néon ou celui du Titane-saphir, avec la voie de pompe. Cette troisième voie, focalisée sur le même point que la pompe et la sonde, a une triple fonction.

La première est d'offrir une possibilité de repérage sur l'échantillon lorsqu'on recherche le signal des nanotubes. En effet, ce faisceau visible est envoyé sur la voie de pompe grâce à une lame séparatrice mobile. En pleine manipulation, on peut à tout moment visualiser la voie de pompe avec ce faisceau visible.

La seconde fonction est de permettre une rapide superposition des faisceaux pompe et sonde à travers le *pinhole* sans repasser par les faisceaux visibles, en localisant aisément le point de focalisation.

La dernière fonction est de fournir une nouvelle source d'excitation soit pour des mesures de photoluminescence de l'échantillon, soit pour avoir une pompe supplémentaire. Dans le premier cas, l'optique de microscope focalisant la sonde peut être utilisée pour collecter la photoluminescence de l'échantillon. Une voie de collection vers un spectromètre est raccordée en déplaçant le miroir mobile placé sur la voie de sonde (voir Fig.2.8).

Cryostat et porte-échantillon

L'échantillon est placé sur le doigt froid d'un cryostat, sous vide secondaire et à une température variant de 10 K à température ambiante. Le cryostat peut simplement être décrit comme deux compartiments distincts. L'un servant à l'abaissement de la température et où l'hélium liquide est injecté ; l'autre où l'échantillon est placé et où la pression est inférieure à 10^{-4} mbar.

La fixation de l'échantillon sur le doigt froid est réalisée par un dépôt de laque d'argent liquide (polymère contenant de l'argent). Une fois solidifiée, celle-ci assure le maintien de l'échantillon ainsi que le contact thermique avec le doigt froid. La zone du doigt froid sur laquelle est fixée l'échantillon est dotée d'un trou de 5 mm de diamètre sur lequel est centré l'échantillon afin de permettre les mesures en transmission. La dimension du doigt froid contraint la taille de l'échantillon, qui doit être plus petit qu'un carré de 10 mm de coté.

Interfaçage instrument-ordinateur

Les instruments de mesure sont commandés depuis un ordinateur via une carte GPIB. Le logiciel utilisé pour interfacer les instruments est Lab-windows/CVI. Le programme principal a été écrit en langage C par D.T. Nguyen [137]. Nous avons modifié ce programme pour interfacer les instruments supplémentaires nécessaires à la recherche du biexciton tel que l'ECL bas bruit Tunics et le générateur de tension Keithley qui le cadence.

2.3 Résultats expérimentaux

Dans cette partie sont présentés les résultats de nos expériences de spectroscopie optique non-linéaire sur les nanotubes de carbone.

Nous présentons tout d'abord les deux configurations expérimentales permettant d'accéder d'une part à l'observation d'un effet de photoblanchiment et d'autre part à des effets d'absorption induite. Ensuite seront présentés les spectres expérimentaux. Des études en fonction de la température, puis de la puissance des lasers, seront décrites. Ces dernières permettront d'apporter des arguments fort quant à l'association des effets d'absorption induite aux deux complexes excitoniques que sont le trion et le biexciton.

Enfin, une preuve additionnelle de la détection du biexciton sera apportée dans une configuration délicate à trois faisceaux lasers, à travers la perturbation résonante de cet état.

2.3.1 Configurations expérimentales pour accéder au photoblanchiment et à l'absorption induite.

Avec le dispositif expérimental décrit précédemment, en particulier les différentes sources lasers disponibles, deux configurations de spectroscopie se dégagent.

D'une part, avec le laser DFB 1550 nm (ou DFB 1495 nm) pour faisceau de pompe et le laser ECL accordable de 1470 nm à 1660 nm pour faisceau de sonde, il existe un recouvrement spectral entre pompe et sonde. Cette première configuration permet d'étudier le photoblanchiment à désaccord nul entre énergie de sonde E_s et énergie de pompe E_p . Elle permet également d'explorer une plage de désaccords $E_s - E_p \in [13.5; -83]$ meV lorsque le DFB 1495 nm est choisi.

D'autre part, pour avoir accès à de plus grands désaccords, le laser DFB 1331 nm est utilisé pour le faisceau de pompe. Le désaccord accessible avec le faisceau de sonde appartient alors à l'intervalle $[-86.5; -183]$ meV, ce qui signifie aussi que le photoblanchiment ne peut plus être observé.

Ces deux configurations pompe-sonde permettent d'étudier une plage globale de désaccord allant de 13.5 meV à -183 meV, avec un intervalle inaccessible de 3.5 meV entre les deux mesures. En effet, les plages de désaccords des deux configuration ne se recouvrent pas.

Il est cependant important de noter que le faisceau de sonde étant fourni pour les deux cas par la même source, l'étude de deux plages de désaccords implique d'exciter deux classes de nanotubes différentes.

2.3.2 Caractérisation optique de l'échantillon

Afin de préciser quelles sont les chiralités de nanotubes excitées dans les deux configurations pompe-sonde précédemment décrites, nous avons réalisé une carte de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'énergie d'excitation et l'énergie de détection. Cette carte présentée sur la Fig. 2.9 a été réalisée grâce au montage expérimental de Fabien Violla lors d'un déplacement au laboratoire Pierre Aigrain. L'excitation des nanotubes est réalisée par un laser titane : saphir continu dont l'énergie varie de 1.46 eV à 1.8 eV. Le spectre de luminescence pour chaque énergie est mesuré à une température de 10 K.

On observe deux chiralités dominantes, que nous avons identifiées comme étant les chiralités (9,7) et (12,5) à l'aide d'un Kataura plot et d'une étude en température.

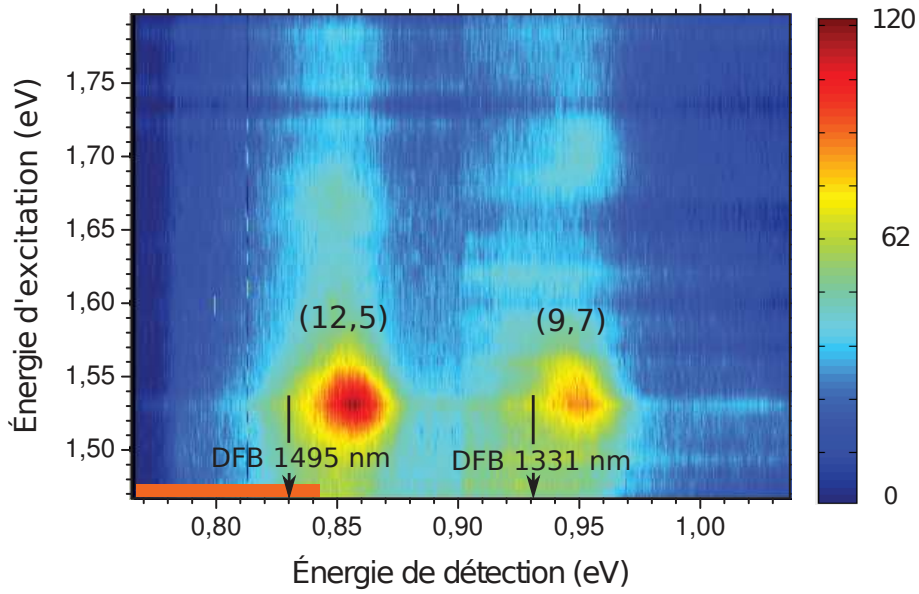


FIGURE 2.9 – Carte 2D de photoluminescence d’excitation à une température de 10 K de la distribution de nanotubes. Les deux flèches indiquent les énergies de pompage. Le trait épais horizontal sur l’axe des abscisses indique la partie haute énergie du domaine sondable, qui recouvre l’énergie du DFB 1495 nm. Le photoblanchiment de l’exciton est observé en pompant la classe (12,5) tandis que les grands désaccords sont étudiés en pompant la classe (9,7).

En effet, à basse température, la variation de l’énergie du *gap* en fonction de l’augmentation de la température est positive pour les nanotubes de type I et négative pour les nanotubes de type II [139].

On remarque sur la Fig. 2.9 que l’énergie des transitions \tilde{S}_{22} (axe des ordonnées) de ces deux chiralités sont égales et valent 1.53 eV. En revanche, l’énergie de l’exciton \tilde{S}_{11} (axe des abscisses) varie :

- $E_{\tilde{S}_{11}} = 0.855$ eV pour la chiralité (12,5)
- $E_{\tilde{S}_{11}} = 0.948$ eV pour la chiralité (9,7)

Nous avons indiqué par ailleurs sur l’axe des abscisses de cette figure, l’énergie des deux lasers de pompe DFB 1495 nm et DFB 1331 nm. Ces deux lasers excitent respectivement la chiralité (9,7) et (12,5). Ainsi l’étude de la plage de désaccord permettant d’observer le photoblanchiment de l’exciton sera effectuée sur la chiralité (9,7), tandis que l’étude de la plage à grands désaccords sera effectuée sur la chiralité (12,5).

Le diamètre moyen de la chiralité (12,5) est de 1.2 nm et celui de la chiralité (9,7) est proche de 1.1 nm. Cela implique que la comparaison entre des quantités physiques mesurées dans deux plages de désaccords doit être faite avec certaines précautions. Il faudra soit prendre en compte la variation de diamètre du nanotube, soit effectuer l’approximation que cette quantité ne varie pas pour ces deux diamètres.

2.3.3 Spectres expérimentaux pompe-sonde

Nous allons maintenant présenter les spectres expérimentaux obtenus dans les deux configurations précédemment introduites. L'ensemble des mesures présentées dans cette section sont réalisées à 10 K, pour une densité d'excitation de pompage de 15 kW.cm^{-2} .

Configuration à faible désaccord : photoblanchiment

Sur la Fig. 2.10 est présenté un spectre obtenu avec pour pompe le DFB 1550 nm, dont l'énergie correspondante est $E_p = 0.80 \text{ eV}$. Nous observons un niveau moyen

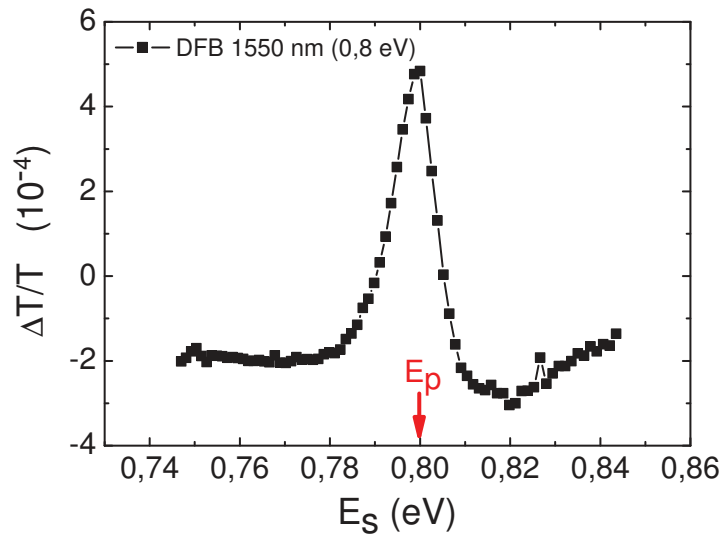


FIGURE 2.10 – Spectre de photoblanchiment pour une pompe à 0.8 eV (1550 nm).

de signal négatif de $-2 \cdot 10^{-4}$, duquel se dégage un pic positif centré sur l'énergie $E_s = E_p = 0.80 \text{ eV}$ et dont l'amplitude est d'environ $7 \cdot 10^{-4}$. Ce pic positif est associé à une raie de photoblanchiment de largeur à mi-hauteur d'environ 10 meV, qui provient de la saturation de la transition excitonique \tilde{S}_{11} .

La Fig. 2.11 montre le spectre obtenu en utilisant le DFB 1495 nm, dont l'énergie correspondante est $E_p = 0.83 \text{ eV}$. Le signal présente le même comportement qu'avec le DFB 1550 nm, le signal positif étant centré sur la nouvelle énergie de pompe. L'amplitude du signal est d'environ $2 \cdot 10^{-4}$ et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 10 meV.

Nous pouvons mentionner deux origines possibles expliquant la différence concernant l'amplitude du signal des deux spectres présentés. D'une part, la solution mère de nanotubes contient davantage de nanotubes possédant une transition \tilde{S}_{11} résonante à 0.8 eV par rapport à 0.83 eV. En effet, l'absorption linéaire du type d'échantillon que nous étudions décroît lorsque l'énergie du laser varie de 0.8 eV à 0.83 eV (*cf.* Fig. 2.5). Ainsi, pour une même puissance de pompage, moins de nanotubes participent au photoblanchiment observé sur la Fig. 2.11 par rapport à celui de la Fig. 2.10.

D'autre part, remarquons que le niveau de signal dépend du point de l'échantillon sur

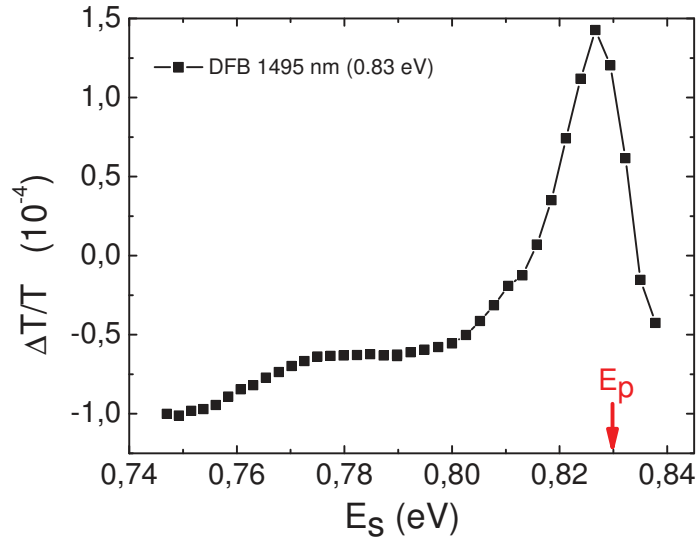


FIGURE 2.11 – Spectre de photoblanchiment pour une pompe à 0.83 eV (1495 nm).

lequel sont focalisés les lasers. La Fig. 2.12 présente deux spectres obtenus sur deux points différents du même échantillon, pour des conditions expérimentales identiques. Pourtant, l'amplitude du fond négatif et celle du photoblanchiment est sensiblement différente d'un spectre à l'autre : le fond varie de $-1 \cdot 10^{-4}$ de la zone 1 à la zone 2 et le photoblanchiment de $2 \cdot 10^{-4}$. Il apparaît donc important d'effectuer les mesures au même point de l'échantillon pour ne pas subir des variations d'épaisseur du dépôt ou des variations locales de concentration en nanotubes.

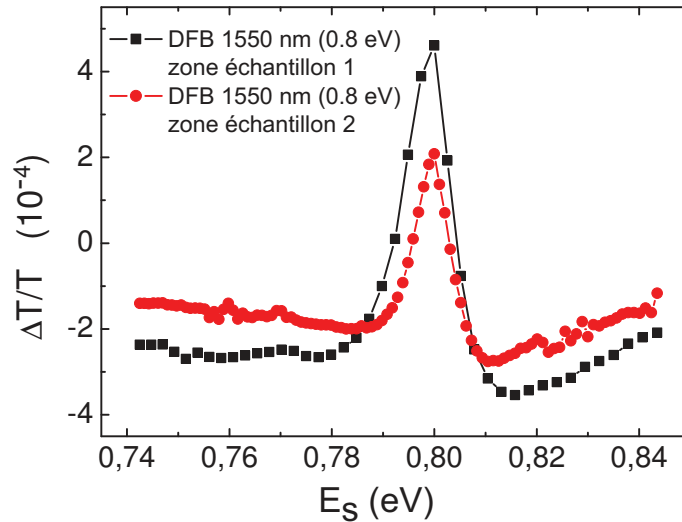


FIGURE 2.12 – Spectres de photoblanchiment résonant à 1550 nm provenant de deux zones différentes de l'échantillon.

La Fig. 2.13 montre le raccord, en fonction du désaccord $E_s - E_p$, de deux spectres mesurés avec les DFB 1495 nm et DFB 1550 nm, enregistrés au même point de l'échantillon. La variation d'amplitude du fond de signal est alors d'environ $0.3 \cdot 10^{-4}$ loin de la résonance ($E_s - E_p < -40$ meV), ce qui est trois fois inférieure à

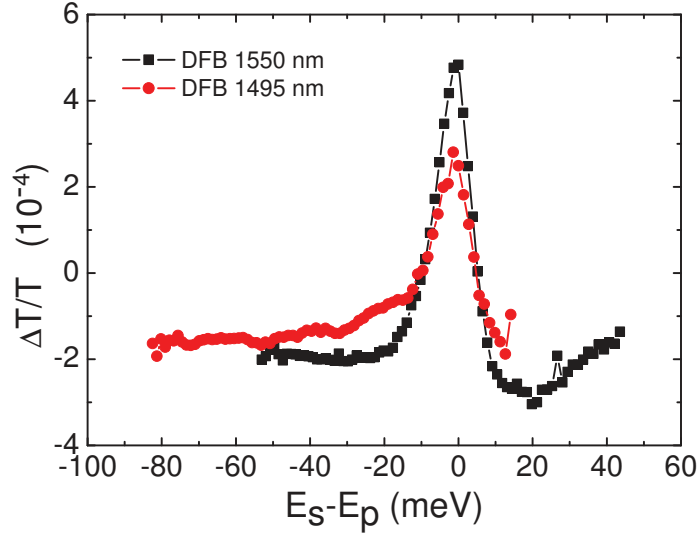


FIGURE 2.13 – Raccord entre deux spectres obtenus avec les deux DFB 1495 nm et 1550 nm.

la variation observée sur la Fig. 2.12. L'amplitude du photoblanchiment varie quant à elle de $2 \cdot 10^{-4}$ entre les deux spectres, ce qui est comparable au cas de la Fig. 2.12. Il apparaît donc que l'amplitude du fond de signal évolue peu en fonction de l'énergie de la pompe. En revanche, celle du photoblanchiment, qui dépend directement du nombre de nanotubes de la chiralité pompée, varie fortement en fonction de l'énergie de la pompe.

Configuration à grand désaccord : absorptions induites

Dans la seconde configuration permettant d'explorer la plage de grands désaccords $E_s - E_p$, nous obtenons une allure de spectre complètement différente par rapport au cas précédent. Un spectre typique est présenté sur la Fig. 2.14. Le niveau de signal est négatif sur toute la plage d'énergie sondée et la forme du spectre apparaît plus complexe que dans la configuration précédente. On observe deux pics négatifs d'amplitudes d'environ $-0.3 \cdot 10^{-4}$ centrés à une énergie de 0.783 eV et 0.825 eV. Leur largeur à mi-hauteur respective est 25 meV et 10 meV. Nous commenterons davantage ce spectre dans la partie suivante où nous le raccorderons, en fonction du désaccord $E_s - E_p$, à un spectre de photoblanchiment.

Remarquons auparavant que pour obtenir le spectre de la Fig. 2.14, nous utilisons la technique de simple modulation, où seule la pompe est modulée (*cf.* partie 2.2.2). La Fig. 2.15 montre la comparaison du spectre de la Fig. 2.14 avec un spectre obtenu en double modulation. Puisque nous avons déjà commenté le spectre en simple modulation, nous concentrons notre attention sur le spectre en double modulation. On y remarque l'absence du pic négatif à 0.783 eV précédemment observé. On distingue le pic négatif à 0.825 eV, cependant il est difficile de le caractériser par une amplitude et une largeur de raie puisque le bruit haute fréquence de la mesure est important. En effet, la densité spectrale de bruit à 160 kHz (fréquence de modulation de la

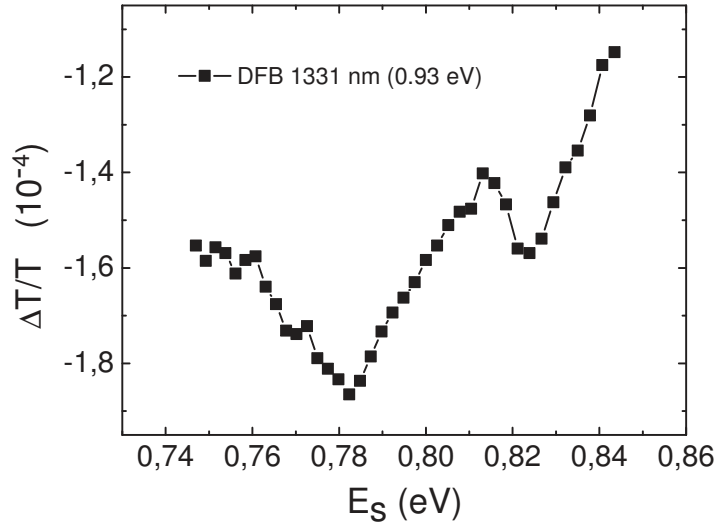


FIGURE 2.14 – Spectre à grands désaccords $E_s - E_p$ pour une pompe à 0.93 eV (1331 nm).

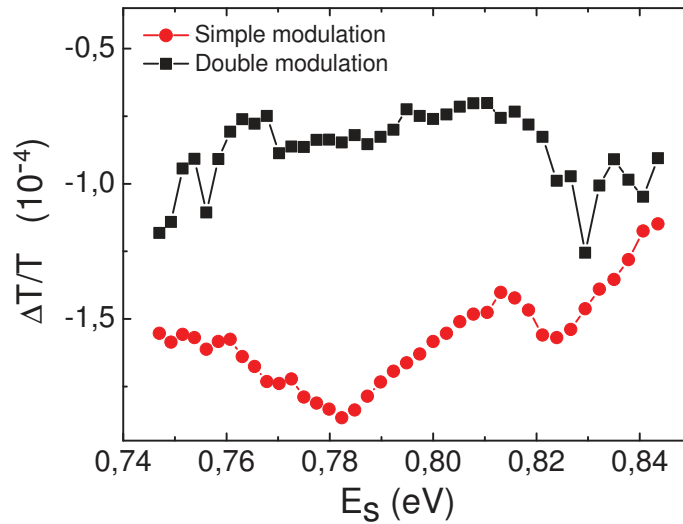


FIGURE 2.15 – Spectres mesurés dans la configuration à grands désaccords en simple et double modulation.

pompe) est augmenté d'un facteur 10 à grands désaccords $E_s - E_p$, par rapport à la simple modulation.

Le bénéfice de la simple modulation est donc une atténuation forte du bruit haute fréquence. En contre-partie, il est nécessaire de normaliser la transmission différentielle par un spectre de référence enregistré au préalable, et non plus simultanément comme c'était le cas en double modulation. La mesure devient alors sensible au bruit basse fréquence induit par exemple par un manque de stabilité mécanique. Les conditions expérimentales (température, puissance des lasers, etc...) doivent être également stables entre la référence et la mesure. D'autant plus pour pouvoir raccorder correctement des spectres enregistrés successivement avec des lasers de pompe

différents.

Raccord des résultats des deux configurations

La Fig. 2.16 présente les spectres des Fig. 2.11 et 2.14 d'une part en fonction de l'énergie de sonde (Fig. 2.16(a)), et d'autre part raccordés en fonction du désaccord $E_s - E_p$ (Fig. 2.16(b)). Le raccord entre les spectres de la Fig. 2.16, mesurés l'un avec

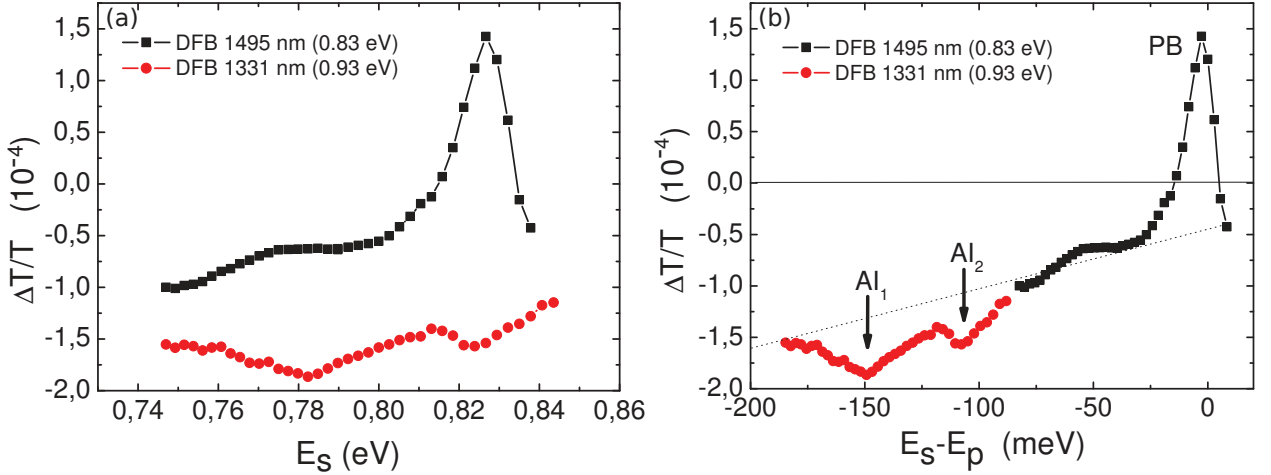


FIGURE 2.16 – Superposition (a) et raccord (b) entre les spectres obtenus dans les deux configurations à faibles et grands désaccord $E_s - E_p$.

le DFB 1495 nm et l'autre avec le DFB 1331 nm, est satisfaisant dans le sens où il fournit un spectre cohérent. En effet, la variation de l'amplitude du fond de signal au niveau du raccord des deux spectres ($E_s - E_p \sim -0.85$ eV) est d'environ $0.1 \cdot 10^{-4}$. Cette variation est légèrement inférieure à celle observée lors de la comparaison du fond de signal des spectres obtenus en pompant à 0.8 eV et 0.83 eV au même point de l'échantillon (*cf.* Fig. 2.13). Le fond de signal (repérée par la droite affine pointillée sur la Fig. 2.16(b)) négatif et linéaire en fonction de $E_s - E_p$ est observé sur l'ensemble des spectres mesurés sur notre expérience. Il est associé à une absorption induite de l'environnement des nanotubes, dont l'amplitude dépend de la zone de l'échantillon et dans une moindre mesure de la puissance des lasers.

Nous observons sur la Fig. 2.16(b) un signal globalement négatif. La transmission différentielle devient positive aux faibles désaccords $E_s - E_p \approx 0$. Cette résonance, d'amplitude $1.4 \cdot 10^{-4}$ et de largeur à mi-hauteur d'environ 10 meV, correspond à l'effet de photoblanchiment PB de l'exciton \tilde{S}_{11} , déjà présenté sur la Fig. 2.11. À désaccord négatif, deux résonances d'amplitudes négatives apparaissent sur le fond de signal. Il s'agit de deux raies d'absorption induite AI_1 et AI_2 qui sont centrées respectivement sur le désaccord $E_s - E_p \sim -145$ meV et $E_s - E_p \sim -105$ meV, et dont les amplitudes sont de l'ordre de 10^{-5} .

On retrouve ici à peu près l'allure du signal non-linéaire de la Fig. 2.7 présenté dans la section 2.1.6, c'est à dire une résonance $\frac{\Delta T}{T_0} > 0$ pour $E_s \approx E_p$ et, non pas une, mais deux résonances $\frac{\Delta T}{T_0} < 0$ pour $E_s \approx E_p - E_{bAI_1}$ et $E_s \approx E_p - E_{bAI_2}$. Nous notons E_{bAI_i} , $i = 1$ ou 2 , le désaccord $E_s - E_p$ auquel est observé l'amplitude maximale des effets d'absorption induite en référence à la Fig. 2.7, où l'énergie

de liaison du biexciton est repérée de cette façon. Ainsi le signal non-linéaire expérimental présenté sur la Fig. 2.16(b) nous amène à définir les deux énergies de «liaison» $E_{bAI_1} = 145$ meV et $E_{bAI_2} = 105$ meV.

À ce stade de la présentation de nos résultats, nous ne pouvons affirmer l'origine de ces deux absorptions induites. Cependant l'association d'une des deux raies absorption induite AI_1 et AI_2 à la signature du biexciton semble cohérente en regard de la description donnée dans la partie 2.1.6. De plus, nous avons discuté dans la partie 1.3.2 de l'observation, par une expérience pompe-sonde, d'un signal de photo-absorption ($\Delta T < 0$) associée à la photo-excitation du trion X^* dans des nanotubes non dopés [12]. Dans cette expérience citée, l'énergie de liaison du trion est estimée à $E_{BX^*} = 150$ meV pour des nanotubes de la chiralité (6,5), au diamètre plus petit que les nanotubes que nous étudions. Cette énergie pose donc une limite haute pour l'énergie de liaison du trion dans nos nanotubes de la chiralité (9,7). Cette limite est respectée par $E_{bAI_1} = 145$ meV et $E_{bAI_2} = 105$ meV. On peut donc émettre l'hypothèse que les effets d'absorption induite AI_1 et AI_2 soient dus à la formation du trion et du biexciton.

On peut avancer un argument énergétique pour obtenir un premier critère différenciant l'origine des effets d'absorption induite AI_1 et AI_2 . Watanabe et Asano ont calculé l'expression du rapport entre l'énergie de liaison du biexciton et du trion, et ont déterminé l'intervalle de valeurs [10] :

$$\frac{E_{BXX}}{E_{BX^*}} \in [0.7; 0.85]. \quad (2.37)$$

Nous obtenons dans le cadre de notre expérience

$$\frac{E_{bAI_2}}{E_{bAI_1}} \sim 0.72, \quad (2.38)$$

Ce résultat, en accord avec la prévision théorique de Watanabe et Asano, suggère l'assignation des deux raies d'absorption induite IA_1 et IA_2 respectivement au trion et au biexciton.

2.3.4 Étude en température

Afin d'étudier plus en détails l'origine des effets d'absorption induite IA_1 et IA_2 , nous avons tout d'abord enregistré la dépendance en température du signal de transmission différentielle. La Fig. 2.17 présente les spectres de transmission différentielle pour des désaccords allant de -185 meV à -95 meV, entre 10 K et 50 K. Nous observons que les deux raies d'absorption induite ont un comportement très différent. Pour une variation de température de 10 K à 50 K, l'amplitude de la raie IA_1 diminue de $3.1 \cdot 10^{-5}$ à environ $0.1 \cdot 10^{-5}$, alors que celle de la raie IA_2 ne varie quasiment. Au-delà de 50 K, l'effet d'absorption induite IA_1 n'est plus visible.

Sur la Fig. 2.18 sont comparés les spectres de transmission différentielle correspondant à l'effet d'absorption induite IA_2 à -105 meV et à l'effet de photoblanchiment PB à désaccord nul. La plage de températures parcourues est plus grande : de 10 K

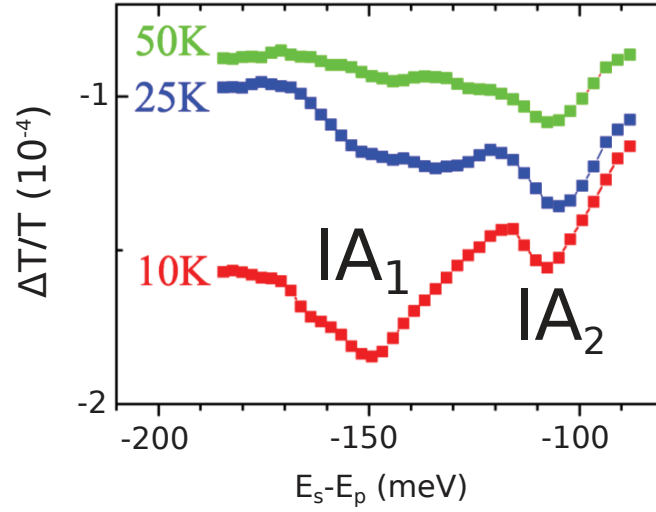


FIGURE 2.17 – Dépendance en température des spectres de transmission différentielle normalisée entre 10 K et 50 K. Le spectre à 25 K est translaté pour plus de clarté.

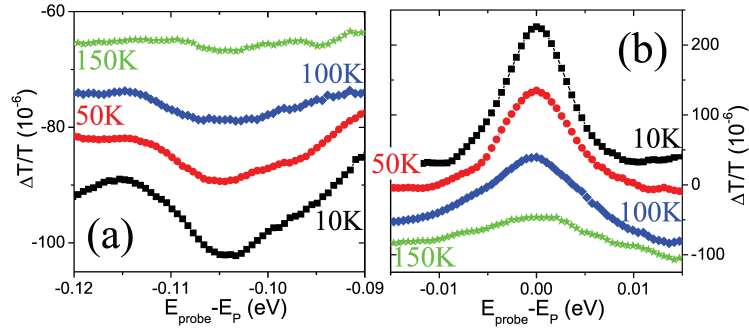


FIGURE 2.18 – Spectres de transmission différentielle normalisée sur la fenêtre $[-120, -90]$ meV (a) et $[-15, 15]$ meV (b) à 10 K (carrés noirs), 50 K (ronds rouges), 100 K (losanges bleus) et 150 K (étoiles vertes). Les spectres ont été translatés pour plus de clarté.

à 150 K. Pour une variation de température de 10 K à 150 K, l'amplitude de la raie IA_2 diminue de $1.4 \cdot 10^{-5}$ à $0.2 \cdot 10^{-5}$, soit d'un facteur 7. L'amplitude de l'effet de photoblanchiment varie de $2.1 \cdot 10^{-5}$ à $0.4 \cdot 10^{-5}$, soit une diminution d'un facteur 5.3.

La Fig. 2.19 résume l'ensemble de nos résultats. Nous avons reporté sur une échelle semi-logarithmique les variations de l'amplitude maximale $A_{\max}(T)$ de la raie de photoblanchiment PB et celle des raies d'absorption induite IA_1 et IA_2 , en fonction de l'inverse de la température. L'ensemble de ces données sont ajustées par un modèle de type Arrhenius [140] :

$$A_{\max}(T) = \frac{A_{\max}(0)}{1 + Ce^{-E_a/k_b T}}, \quad (2.39)$$

où $A_{\max}(0)$ est l'amplitude maximale à $T = 0$, E_a l'énergie d'activation qu'il faut fournir aux espèces pour qu'elles s'échappent de leurs pièges électrostatiques envi-

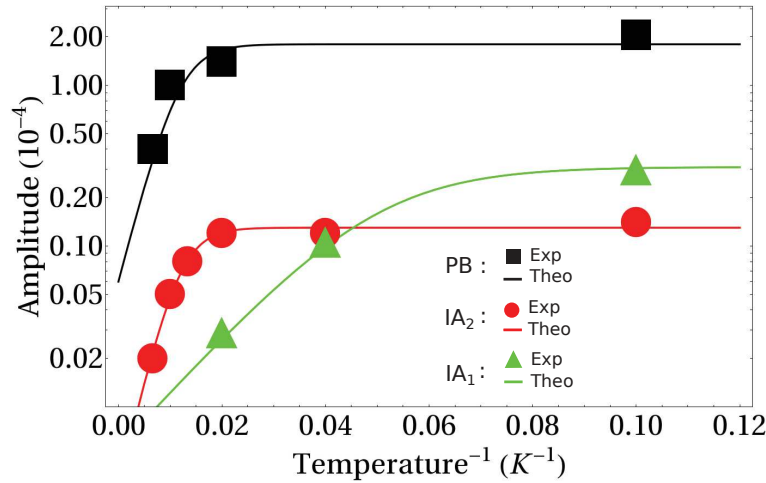


FIGURE 2.19 – Variations en échelle semi-logarithmique de l’amplitude maximale des raies d’absorption induite IA₁ à $E_s - E_p = -150$ meV, IA₂ à $E_s - E_p = -105$ meV et de la raie de photoblanchiment PB à désaccord nul, en fonction de l’inverse de la température

ronnant. k_b est la constant de Boltzmann et C est une constante d’ajustement. On obtient ainsi :

- pour PB : $E_a^{PB} = 25 \text{ meV} \pm 5 \text{ meV}$, soit une activation thermique à 290 K,
- pour IA₂ : $E_a^{IA_2} = 27 \text{ meV} \pm 5 \text{ meV}$, soit une activation thermique à 310 K,
- pour IA₁ : $E_a^{IA_1} = 7 \text{ meV} \pm 5 \text{ meV}$, soit une activation thermique à 80 K.

Ainsi, malgré une différence d’un ordre de grandeur entre les amplitudes maximales des raies PB et IA₂ à une température donnée, leurs évolutions en fonction de la température sont similaires. Elles conduisent à l’estimation d’une énergie d’activation d’environ ~ 25 meV. L’énergie d’activation de l’exciton a par ailleurs été estimée entre 20 meV et 75 meV dans le nanotube de carbone [138].

En ce qui concerne la raie IA₁, même si nous disposons de moins de données, on peut extraire une énergie d’activation d’environ 7 meV. Ce comportement se démarque significativement de celui des deux raies PB et IA₂.

Ces études en température corroborent l’assignation préliminaire des effets d’absorption induite IA₁ et IA₂ respectivement au trion et au biexciton.

En effet, la similitude des variations de l’amplitude maximale des raies PB et IA₂ en fonction de la température suggère que l’amplitude de l’absorption induite IA₂ est fondamentalement liée à la population d’excitons. Ce qui est le cas du biexciton dans les puits [141] et les boîtes [142] quantiques.

En revanche, l’amplitude de l’absorption induite pour un désaccord de -150 meV, dépend fortement de la température avec une énergie d’activation d’environ 7 meV. Elle devient même difficilement observable à 50 K (Fig. 2.17). Cette forte dépendance peut être associée au mécanisme de piégeage du porteur de charge précurseur de la formation du trion, discuté dans la partie 1.3.2. L’énergie d’activation des charges piégées a été estimée par Santos *et al.* à environ 5 meV [12]. Ainsi, à une température entre 60 K et 80 K, la population de porteurs de charge piégés chute

et entraîne une diminution du taux de formation du trion. Ceci conduit *in fine* à la chute du signal expérimental.

2.3.5 Étude en fonction de la puissance de pompage

Toujours dans le but de déterminer l'origine des effets d'absorption induite IA_1 et IA_2 , nous avons également étudié la dépendance en puissance du signal de transmission différentielle. La Fig. 2.20 présente, sur une échelle logarithmique, les variations de l'amplitude maximale de transmission différentielle correspondant aux effets d'absorption induite IA_1 et IA_2 , en fonction de la puissance de pompe. La ligne pointillée

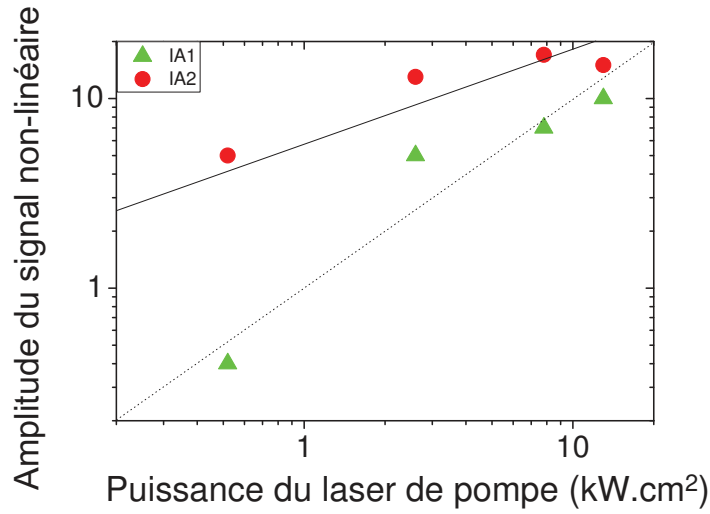


FIGURE 2.20 – Dépendance de l'amplitude maximale de transmission différentielle normalisée des effets d'absorptions induites IA_1 à $E_s - E_p = -150$ meV et IA_2 à $E_s - E_p = -105$ meV, en fonction de la puissance d'excitation par unité de surface.

représente une évolution linéaire en fonction de la puissance de pompe, tandis que la ligne pleine représente une évolution en racine carrée.

Pour les deux signaux correspondant aux effets d'absorption induite, on observe que :

- l'amplitude maximale de la raie IA_2 (ronds rouges) évolue en racine carrée de la puissance de pompe. Or le nombre N_1 d'excitons \tilde{S}_{11} évolue également en $\sqrt{I_p}$ sous l'influence de l'effet Auger (*cf.* discussion de l'équation (1.57) dans la partie 1.2.5). Il apparaît donc que l'annihilation exciton-exciton domine l'évolution des populations mises en jeu dans l'effet d'absorption induite IA_2 . Ceci étaye l'association de la raie IA_2 au signal du biexciton, excité à travers le processus qui implique une photo-transition intrinsèque de l'exciton vers le biexciton (*cf.* Fig. 2.6). En effet, ce dernier point suggère une proportionnalité entre le nombre d'excitons et le nombre de biexcitons photo-générés. Par ailleurs la dépendance sous-linéaire de la population de biexciton en fonction de la puissance de pompe à également été observée dans les systèmes q0D que sont les boîtes InAs [143].

- l’amplitude maximale de la raie IA_1 (triangles) évolue de façon linéaire avec la puissance de pompe, c’est à dire proportionnellement à N_1^2 . Or le nombre de porteurs isolés N_p créé par effet Auger augmente proportionnellement à N_1^2 (voir 1.57). Il apparaît donc que la population de porteurs libres joue un rôle particulier dans l’effet d’absorption induite IA_1 . Cette observation appuie l’association de la raie IA_1 au signal du trion dont la dynamique de formation est limitée par la dynamique de localisation des porteurs de charges libres (*cf.* partie 1.3.2) [12].

2.3.6 Conclusion

Nos études en température et en puissance de pompe montrent conjointement que d’une part l’effet d’absorption induite IA_2 suit la même évolution que celle de l’effet de photoblanchiment, et d’autre part qu’il présente un comportement similaire à celui du signal du biexciton dans les systèmes 2D et q0D. En revanche, l’effet d’absorption induite IA_1 n’est pas intrinsèquement lié à la densité excitonique, mais plutôt à la densité de porteurs de charge isolés. Ces observations renforcent l’assignation préliminaire des effets d’absorptions induites au biexciton et au trion, basée sur l’argument énergétique concernant le rapport des énergies de liaison de ces complexes excitoniques.

En conclusion, ces différents éléments plaident en faveur de l’identification du trion (raie IA_1) et du biexciton (raie IA_2).

2.3.7 Perturbation résonante du spectre du biexciton en configuration double-pompe

L’étude du signal de transmission différentielle des nanotubes de carbone, en fonction de la température et de la puissance de pompe, nous a conduit à interpréter les effets d’absorptions induites IA_1 et IA_2 comme étant respectivement la signature du trion et du biexciton. Nous allons maintenant aborder une différence fondamentale de ces deux complexes excitoniques, à savoir leur énergie.

L’énergie E_{XX} du biexciton est très différente de l’énergie E_{X^*} du trion : $E_{XX} \sim 2E_X$ et $E_{X^*} \sim E_X$, où E_X est l’énergie de l’exciton. Plus précisément, $E_{XX} \sim 2E_X - E_{bXX}$ et $E_{X^*} \sim 2E_X - E_{bX^*}$. Or, comme nous l’avons déjà mentionné, l’énergie de liaison de ces complexes excitoniques est accessible en spectroscopie pompe-sonde directement par le désaccord $E_s - E_p$ auquel est observé leur raie d’absorption induite. Si $E_{bXX} = 105$ meV et $E_{bX^*} = 145$ meV sont proches, il n’en reste pas moins que E_{XX} et E_{X^*} sont très différentes.

Ainsi, pour apporter une preuve définitive de l’identification des effets d’absorption induite et de l’observation du biexciton, nous avons considéré observer la création ou la perturbation du biexciton, de façon résonante, dans une configuration en double-pompe. Pour saisir l’intérêt de cette configuration en double pompe, il nous faut détailler davantage le contexte dans lequel est formé le biexciton. De fait, avec une énergie d’environ $E_p + E_s \sim 1.75$ eV, le biexciton est résonant avec le continuum des états libres de la singularité S_{11} , qui correspond à l’état ionisé de l’exciton pompé \tilde{S}_{11} et que nous noterons désormais $|eh\rangle$ (voir Fig. 2.21). En effet

l'énergie du bas de bande du continuum $|eh\rangle$ est d'environ $E_X + E_{BX} \sim 1.2$ eV où $E_{BX} \sim 0.25$ eV est l'énergie de liaison de l'exciton [36, 37]. Il en résulte que le cadre dans lequel est réalisé le processus de formation du biexciton est plus complexe que celui d'un système à deux niveaux. La Fig. 2.21(a) montre le processus de formation du biexciton dans sa globalité, qui correspond au cas d'une résonance de Fano.

Processus de Fano

D'une façon générale, une résonance de Fano [144] apparaît dans des systèmes présentant les trois caractéristiques suivantes :

- transition (1) d'un état initial discret vers un état final discret,
- transition (2) du même état initial discret vers un continuum d'états,
- couplage entre les états finaux des deux transitions.

L'existence d'un couplage entre les états finaux conduit à un phénomène d'interférence quantique entre les deux chemins de transition, avec *in fine* une résonance optique asymétrique, alors que la transition (1) seule conduirait à une résonance Lorentzienne.

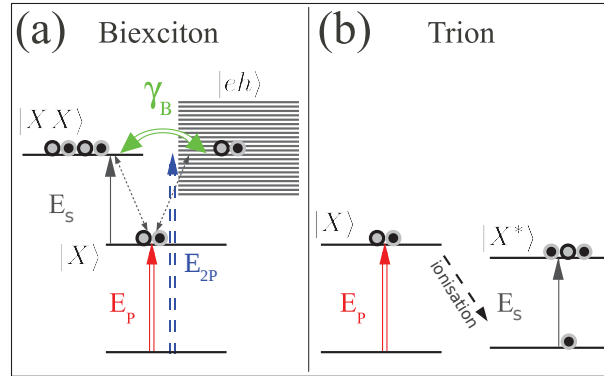


FIGURE 2.21 – (a) Processus de formation du biexciton $|XX\rangle$ et de ses interactions avec le continuum $|eh\rangle$ des paires $e-h$ libres. γ_B est le taux d'annihilation du biexciton caractérisant le couplage de type Coulombien entre le biexciton et le continuum des paires $e-h$ libres. (b) Processus de formation du trion $|X^*\rangle$.

Dans notre cas, présenté sur la Fig. 2.21(a), nous pouvons identifier :

- transition (1) : $|X\rangle \Rightarrow |XX\rangle$ engendrée par l'absorption d'un photon de sonde,
- transition (2) : ionisation $|X\rangle \Rightarrow$ continuum $|eh\rangle$ engendrée par l'absorption d'un photon de sonde,
- couplage γ_B entre $|XX\rangle$ et le continuum $|eh\rangle$, qui correspond à l'annihilation du biexciton par effet Auger.

La question est alors de savoir si, à défaut d'une création directe du biexciton par la seconde pompe $2P$, il est possible de modifier le profil de Fano du biexciton.

Implémentation de la configuration en double-pompe

Pour étudier de façon résonante le biexciton, il est nécessaire de disposer d'une seconde pompe notée $2P$, la notation $1P$ étant réservée pour la pompe précédemment utilisée. La seconde pompe $2P$ est un laser Ti :Sa continu acheminé par la troisième voie du montage (décrite dans la partie 2.2.2) comme représenté sur la Fig. 2.22. L'introduction d'un hacheur optique sur le chemin des deux pompes permet de les moduler à la même fréquence.

L'énergie E_{2p} de cette nouvelle pompe varie de 1.54 eV à 1.77 eV. Cette gamme d'énergie couvre l'énergie du biexciton présumée $E_{1p} + E_s = 1.75$ eV.

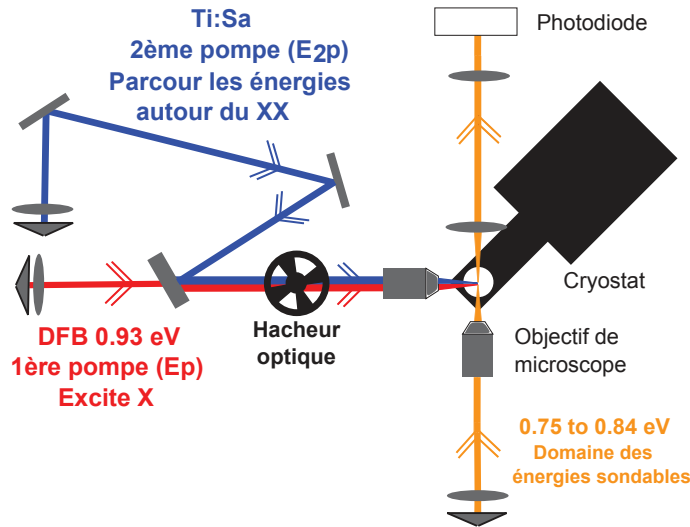


FIGURE 2.22 – Schéma de la configuration à deux pompes.

Dans un premier temps, nous souhaitons décrire l'effet de la fréquence de modulation sur l'allure des spectres mesurés dans la configuration en mono-pompe. Dans un second temps, nous commenterons l'allure d'un spectre obtenu avec la pompe $2P$ seule. Enfin, nous présenterons les spectres enregistrés dans la configuration en double-pompe.

La Fig. 2.23 montre un spectre mesuré avec la pompe $1P$ modulée à 1 kHz par le hacheur optique, superposé à un spectre obtenu avec une modulation à 160 kHz à la source par courant d'injection, comme c'était le cas pour les spectres présentés jusqu'à maintenant.

Nous observons toujours les deux raies d'absorption induite mais avec une amplitude réduite d'un facteur 2 pour la raie IA_2 et d'un facteur 4 pour la raie IA_1 , dans le cas d'une modulation à 1 kHz. Le rapport signal sur bruit est quant à lui comparable dans les deux cas.

La Fig. 2.24 présente un spectre mesuré toujours en configuration mono-pompe, avec la pompe $2P$ seule pour une longueur d'onde 708 nm, soit 1.75 eV, et une puissance de 8 kW.cm^{-2} . Les variations du signal sont inférieures à $1 \cdot 10^{-5}$, sans structures spectrales, ce qui signifie que la contribution de la deuxième pompe seule se limite à un fond de signal non-linéaire.

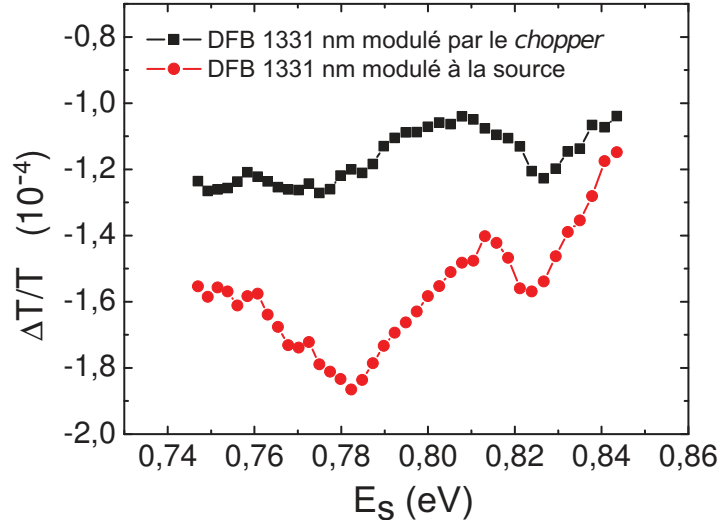


FIGURE 2.23 – Spectres mesurés en configuration mono-pompe avec une modulation à 1 kHz par le hacheur optique et une modulation à 160 kHz par le courant d’injection de la diode laser.

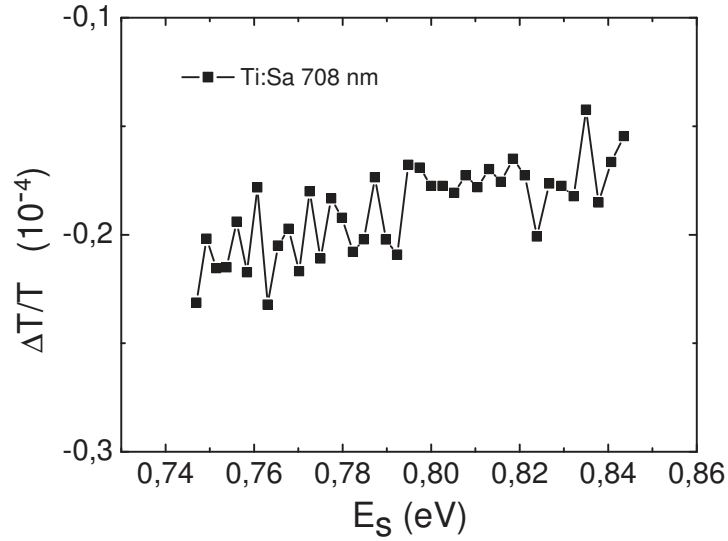


FIGURE 2.24 – Spectre mesuré en configuration mono-pompe avec la pompe $2p$ (Ti :Sa) à la longueur d’onde 708 nm soit 1.75 eV pour une puissance de 8 kW.cm^{-2} .

Configuration en double-pompe

Le but des mesures en configuration double-pompe est d’observer des variations dans le spectre du biexciton lorsque la seconde pompe est résonnante avec l’énergie du biexciton. Comme le montre la Fig. 2.25 dans l’exemple de $E_{2P} = 1.75 \text{ eV}$, un jeu de trois spectres successifs est enregistré (ceci est la procédure systématique pour chaque énergie que prendra la seconde pompe par la suite) :

- un spectre (a) en configuration mono-pompe avec $2P$.
- un spectre (b) en configuration mono-pompe avec $1P$.
- un spectre (c) en configuration double-pompe avec $1P$ et $2P$.

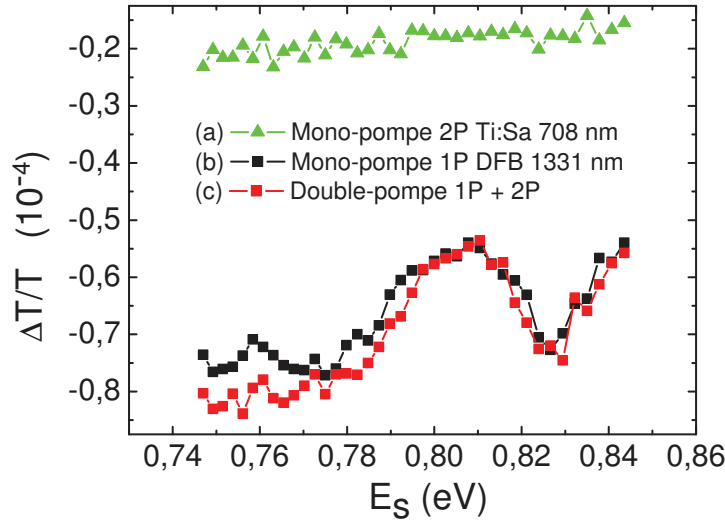


FIGURE 2.25 – Spectres mesurés en configuration mono-pompe, avec d’une part $E_1 = 0.93$ eV et une puissance de 20 kW.cm^{-2} (ronds noirs) et d’autre part $E_{2p} = 1.75$ eV et une puissance de 8 kW.cm^{-2} (triangles verts), et en configuration double-pompe avec les paramètres des deux pompes comme précédemment décrits.

Le spectre (a) est le même que celui présenté dans la Fig. 2.24. Les spectres (b) et (c) sont très similaires et il est difficile de juger sur cette figure l’effet de la seconde pompe. Pour augmenter le rapport signal sur bruit, nous avons enregistré systématiquement trois fois les spectres (a), (b) et (c) que nous avons ensuite moyennés. Puis, pour quantifier la perturbation du spectre du biexciton par le pompe d’énergie E_{2p} , nous avons défini la norme :

$$\delta = \min_b \sqrt{\frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} dE \left| \left(\frac{\Delta T}{T}(E) \right)^{(1)} - \left(\frac{\Delta T}{T}(E) \right)^{(2)} - b \right|^2}, \quad (2.40)$$

séparant le spectre du biexciton sans la pompe 2P : $\left(\frac{\Delta T}{T}(E) \right)^{(1)}$, de celui en présence de la pompe 2P : $\left(\frac{\Delta T}{T}(E) \right)^{(2)}$. L’intervalle d’intégration est $[E_1 = 1.73 \text{ eV}; E_2 = 1.78 \text{ eV}]$ afin de ne prendre en compte dans δ que le signal du biexciton. Dans la mesure où la puissance de la seconde pompe est suffisamment faible pour que l’échantillon soumis à cette pompe seule montre une réponse constante en énergie (spectre (a) plat sur Fig. 2.25), le fond de signal supplémentaire introduit par cette pompe peut être simulé par une constante b . L’optimisation du paramètre b pour minimiser δ augmente la précision de la détermination des variations des spectres. Il évite en particulier qu’un décalage global de $\left(\frac{\Delta T}{T}(E) \right)^{(2)}$ ne conduise à une estimation de la déformation du spectre. Seules les variations liées à l’action conjointe des deux pompes apparaissent alors dans δ .

Sur la Fig. 2.26(b) nous avons tracé les valeurs de δ en fonction de l’énergie E_{2p} de la seconde pompe. Les valeurs de δ sont de l’ordre de 10^{-6} , soit deux ordres de grandeur plus petites que l’amplitude du signal non-linéaire $\left(\frac{\Delta T}{T} \right)^{(1)}$. Les variations

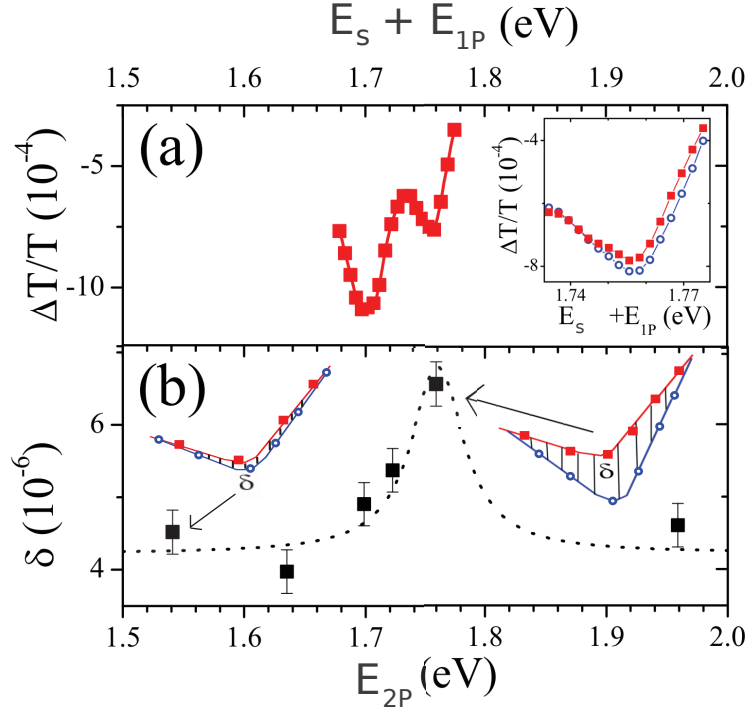


FIGURE 2.26 – (a) Signal non-linéaire en fonction de la somme des énergies $E_s + E_{1P}$. L'encart représente un zoom sur la partie biexcitonique du signal, où est ajouté le signal du biexciton en présence des deux pompes (cercles bleus). (b) Déformation δ du spectre de transmission différentielle du biexciton en présence de la seconde pompe en fonction de son énergie E_{2P} . Les deux schémas sont des illustrations de la signification de δ . La ligne pointillée est un guide Lorentzien pour les yeux.

de δ présentent un maximum pour $E_{2P} = 1.75$ eV. Chaque énergie E_{2P} fixée pour obtenir un point de la Fig. 2.26(b) est représentée par une flèche blanche horizontale sur la Fig. 2.27, sauf pour le point à 1.96 eV.

Nous souhaitons commenter deux points particuliers. Le point à 1.53 eV sur la Fig. 2.26(b) est obtenu pour la seconde pompe résonante avec la transition S_{22} de la chiralité (9,7). Le fait que la valeur de δ ne soit pas maximale pour cette énergie est le signe que la perturbation du spectre n'est pas l'effet du peuplement additionnel d'états excitoniques par le biais de la seconde pompe. Une autre mesure déterminante de δ est celle réalisée avec E_{2P} à très haute énergie en remplaçant le laser titane :saphir par un laser hélium néon (point à 1.96 eV sur la Fig. 2.26(b)). Ce point est le seul réalisé avec E_{2P} supérieure à l'énergie 1.75 eV présumée du biexciton. La valeur de δ dans ce cas est similaire à sa valeur obtenue lorsque la seconde pompe est résonante avec la transition S_{22} de la chiralité (9,7). Ainsi, l'excitation de populations de porteurs de charge d'énergies supérieures à celle du biexciton ne suffit pas pour atteindre le maximum de perturbation du spectre.

Sur la base du schéma de pompage optique de la Fig. 2.21, nous comparons à présent les variations de δ avec E_{2P} au signal non-linéaire $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^{(1)}$ tracé sur la

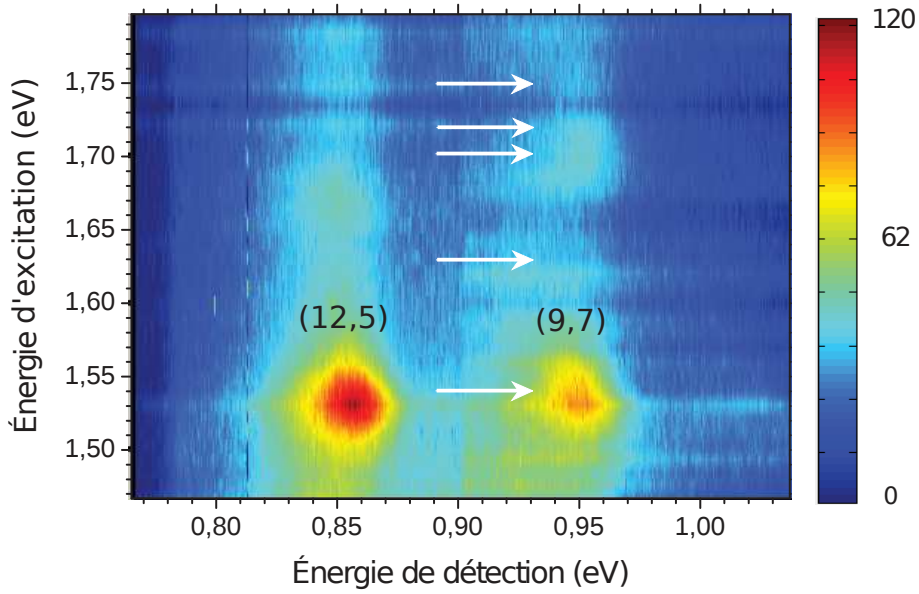


FIGURE 2.27 – Carte de photoluminescence des chiralité (9,7) et (12,5). Les flèches blanches représentent les énergies de $2P$ utilisées pour obtenir les données représentées sur les Fig. 2.24 et Fig. 2.26(b).

Fig. 2.26(a). Ce dernier est représenté non plus en fonction du désaccord $E_s - E_p$, mais en fonction de $E_s + E_{1p}$. Nous constatons que l'amplitude du signal d'absorption induite IA_2 est maximale exactement à la même énergie 1.75 eV que celle où la perturbation du signal de $\frac{\Delta T}{T}$ est maximale. Cette correspondance indique que le signal d'absorption induite, observée à un désaccord de -105 meV et attribuée au biexciton, correspond bien à une excitation élémentaire, que la seconde pompe perturbe de manière résonante à l'énergie 1.75 eV. Si l'excitation à un photon du biexciton est *a priori* interdite, l'effet de la seconde pompe pourrait ainsi consister en une photo-crédation de paires électron-trou libres qui interagissent avec le biexciton.

Nous allons dans la partie suivante discuter du couplage coulombien du biexciton aux états électron-trou libres afin d'aboutir à une description quantitative du processus de Fano.

2.4 Modèle théorique et simulation du signal non-linéaire

Afin d'obtenir une interprétation quantitative de nos données expérimentales, nous avons développé un modèle de la réponse non-linéaire dans le formalisme du $\chi^{(3)}$. Dans cette section, nous présentons la construction du modèle puis la simulation du signal non-linéaire.

2.4.1 Modèle du $\chi^{(3)}$ et doubles diagrammes de Feynman

Le calcul de la réponse non-linéaire en $\chi^{(3)}$ développé pour simuler nos résultats, est inspiré des travaux de Madarazs *et al.* [124]. Ces derniers se sont intéressés aux propriétés optiques non-linéaires dans des puits quantiques GaAs insérés dans des nano-fils. Cependant Madarazs *et al.* ont développé l'expression du $\chi^{(3)}$ en utilisant les symétries particulières de ce système. Ce calcul est inadapté à notre étude et il a été nécessaire de le reprendre en partie pour les nanotubes de carbone.

Le calcul complet de la susceptibilité du troisième ordre est complexe, c'est pourquoi, comme Madarazs *et al.*, nous avons utilisé la technique des doubles diagrammes de Feynman pour obtenir son expression. Avant de présenter puis de discuter notre modèle, nous introduisons la représentation graphique des doubles diagrammes de Feynman dans le but de montrer comment ce formalisme rend compte du photo-blanchiment de l'exciton et de l'absorption induite du biexciton.

Doubles diagrammes de Feynman

Un diagramme correspond à un processus d'interaction entre le système matériel (le nanotube) et le champ électromagnétique (les photons). La Fig. 2.28 montre un diagramme participant à la susceptibilité du troisième ordre. Sur cette figure, on ob-

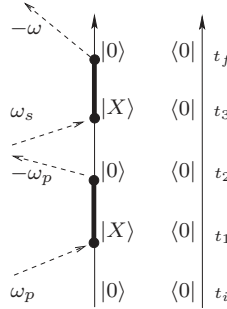


FIGURE 2.28 – Diagramme participant à la susceptibilité du troisième ordre.

serve deux lignes verticales décrivant l'évolution dans le temps de la matrice densité, c'est à dire le système matériel. L'axe de gauche représente le « ket » de la matrice densité, et l'axe de droite représente son « bra ». Des flèches représentant chacune un photon se branchent le long de ces deux axes verticaux, en des points nommés vertex. L'orientation entrante ou sortante de ces flèches représente respectivement une absorption ou une émission par le système matériel. Une absorption implique une pulsation positive tandis qu'une émission implique une pulsation négative. À chaque absorption ou émission (à chaque vertex) le « bra » ou le « ket » concerné de la matrice densité est modifié en conséquence.

Un diagramme participant à la susceptibilité du troisième ordre possède trois vertex d'interaction où le champ électrique apparaît, plus un correspondant à la relaxation de la polarisation cohérente du système par une émission finale. Le vecteur d'onde de ce photon résultant est la somme des vecteurs d'onde des trois champs de l'interaction, de même pour sa pulsation.

Le diagramme présenté dans la Fig. 2.28 schématise le photoblanchiment de l'exciton. Les deux règles principales nécessaires à la transcription de ce diagramme dans l'expression du $\chi^{(3)}$, sont :

- chaque vertex introduit un élément de matrice du hamiltonien d'interaction.
- chaque ligne entre deux vertex introduit un propagateur qui tient compte des pulsation des photons émis et/ou absorbés à tous les vertex précédents.

La Fig. 2.29 montre l'application de ces deux règles sur le diagramme déjà présenté dans la Fig. 2.28.

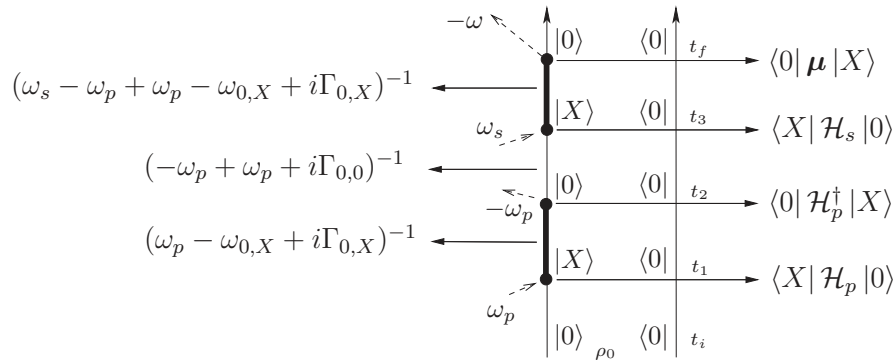


FIGURE 2.29 – Transcription en terme du $\chi^{(3)}$ d'un diagramme représentant le photoblanchiment de l'exciton.

Détaillons la transcription de ce diagramme.

- À t_i : le système matériel est au repos dans son état fondamental $|0\rangle \langle 0|$, correspondant au vide d'excitation. La population est à l'équilibre thermique et est caractérisée par une matrice densité dont seul l'élément de matrice $\rho_{0,0} \equiv \rho_0$ est non nul.
- À t_1 : le système matériel interagit avec le champ de pompe à travers le «ket» de la matrice densité et un élément de matrice $\frac{1}{\hbar} \langle X | H_p | 0 \rangle$ est introduit dans l'expression du $\chi^{(3)}$.
- Durant l'intervalle de temps ouvert $[t_1; t_2[$, une polarisation cohérente est présente et introduit le propagateur

$$\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} , \quad (2.41)$$

dans l'expression du $\chi^{(3)}$.

- À t_2 : le système matériel interagit de nouveau avec le champ électromagnétique de pompe et le système total (matière + champ électromagnétique) passe de la configuration intermédiaire $|X\rangle \langle 0| \otimes |n_{\text{photon}} - 1\rangle \langle n_{\text{photon}} - 1|$ à la configuration $|0\rangle \langle 0| \otimes |n_{\text{photon}}\rangle \langle n_{\text{photon}}|$ à travers l'émission d'un photon virtuel. L'élément de matrice $\frac{1}{\hbar} \langle 0 | H_p^\dagger | X \rangle$ est introduit dans l'expression du $\chi^{(3)}$.
- Durant l'intervalle de temps ouvert $[t_2; t_3[$, aucune polarisation n'est présente et le terme

$$\frac{1}{(-\omega_p + \omega_p + i\Gamma_{0,0})} = \frac{1}{i\Gamma_{0,0}} , \quad (2.42)$$

est introduit dans $\chi^{(3)}$.

- À t_3 : le système matériel interagit avec le champ de sonde et un élément de matrice $\frac{1}{\hbar} \langle X | H_s | 0 \rangle$ apparaît.
- Durant l'intervalle de temps ouvert $[t_3; t_f]$, une polarisation cohérente est présente et introduit le propagateur

$$\frac{1}{(\omega_s - \omega_p + \omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} = \frac{1}{(\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})}, \quad (2.43)$$

dans l'expression du $\chi^{(3)}$.

- À t_f : la polarisation du troisième ordre est émise sous la forme d'un photon final de fréquence $\omega = \omega_p - \omega_p + \omega_s = \omega_s$ en introduisant le terme $\langle 0 | \mu | X \rangle$ où μ est l'opérateur dipolaire, et le système retrouve l'état fondamental dans lequel il était à t_i .

Sur la durée $[t_i; t_f]$, l'ensemble de ces termes donnent la contribution suivante à $\chi^{(3)}$:

$$\frac{|\langle X | \mathcal{H}_p | 0 \rangle|^2 \langle X | \mathcal{H}_s | 0 \rangle \langle 0 | \mu | X \rangle \rho_0}{i\hbar^3 \Gamma_{0,0} (\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X}) (\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} \quad (2.44)$$

Lors de ce processus cohérent, après l'interaction du système avec deux champs électromagnétique de pompe, le champ de sonde excite virtuellement l'exciton à partir de l'état du vide énergétique. La non-linéarité est exprimée à travers la dépendance de l'occurrence de ce processus en fonction de l'intensité I_p de pompe, introduite par le terme $|\langle X | \mathcal{H}_p | 0 \rangle|^2$. Pour comparaison, l'expression (2.44) est proportionnelle à μ_{0X}^4 (l'opérateur dipolaire apparaissant à chaque vertex, en comptant le vertex final), alors que la susceptibilité du premier ordre qui décrit l'absorption linéaire de l'exciton est proportionnelle à μ_{0X}^2 .

La Fig. 2.30 montre un diagramme représentant l'absorption induite du biexciton : La première interaction du processus est semblable au cas du photoblanchiment.

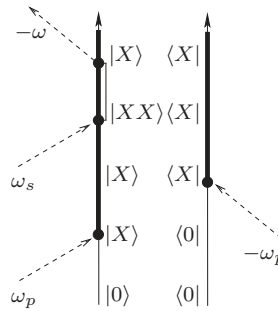


FIGURE 2.30 – Transcription en terme du $\chi^{(3)}$ d'un diagramme représentant l'effet d'absorption induite du biexciton.

La deuxième interaction est quant à elle une absorption et non une émission. Un élément de matrice $\frac{1}{\hbar} \langle 0 | H_p^\dagger | X \rangle$ est alors généré et une population d'exciton est créée. Aucune polarisation n'est alors présente et le terme :

$$\frac{1}{(-\omega_p + \omega_p + i\Gamma_{X,X})} = \frac{1}{i\Gamma_{X,X}}, \quad (2.45)$$

est introduit dans le $\chi^{(3)}$.

C'est avec le système matériel dans cet état de population que le champ de sonde est mis en jeu au troisième vertex et que l'état biexcitonique est sondé. Cette interaction génère l'élément de matrice $\frac{1}{\hbar} \langle XX | H_s | X \rangle$ et la polarisation cohérente du système introduit le propagateur :

$$\frac{1}{(\omega_s - \omega_p + \omega_p - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})} = \frac{1}{(\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})}. \quad (2.46)$$

La polarisation du troisième ordre est ensuite émise sous la forme d'un photon final, une nouvelle fois de fréquence $\omega = \omega_p - \omega_p + \omega_s = \omega_s$, en introduisant le terme $\langle X | \mu | XX \rangle$ dans $\chi^{(3)}$. Le système est alors dans un état excité et relaxera vers son état fondamental par un processus non cohérent, ultérieur à l'interaction cohérente du troisième ordre que nous venons de décrire.

Ce diagramme donne la contribution totale suivante au $\chi^{(3)}$:

$$-\frac{|\langle X | \mathcal{H}_p | 0 \rangle|^2 \langle XX | \mathcal{H}_s | X \rangle \langle X | \mu | XX \rangle \rho_0}{i\hbar^3 \Gamma_{X,X} (\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX}) (\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})}. \quad (2.47)$$

Le signe (positif ou négatif) de la contribution des diagrammes détermine celui du phénomène de photoblanchiment ($\frac{\Delta T}{T_0} > 0$) ou d'absorption induite ($\frac{\Delta T}{T_0} < 0$). Du fait de la nature adjointe du «bra» et du «ket», une différence de signe est introduite selon que l'interaction soit effectuée sur le «bra» ou le «ket» de la matrice densité. Ainsi, on peut prévoir le signe final de la contribution de chaque diagramme en comptant le nombre de vertex présent sur leur axe vertical de droite. Dans l'exemple que nous venons de présenter, le signe négatif de la contribution à l'absorption induite du biexciton apparaît au second vertex.

Un dernier type de diagramme participe à la réponse du troisième ordre du nanotube, celui schématisant l'émission stimulée de l'état excitonique. La Fig. 2.31 montre un exemple de ce type de diagramme.

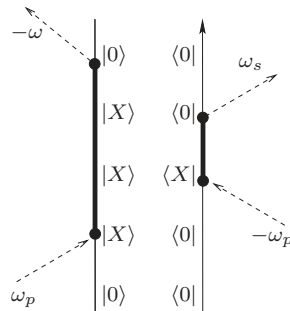


FIGURE 2.31 – Transcription en terme du $\chi^{(3)}$ d'un diagramme représentant l'émission spontanée de l'exciton.

Dans ce cas de figure, les deux premières phases d'absorptions (des deux photons de pompe) sont identiques à l'exemple de la Fig. 2.30. Après la seconde absorption, la matrice densité est alors dans la configuration où seul l'élément de matrice $\rho_{X,X}$ est non nul. Aucune polarisation n'est présente et le temps de vie du système est lié

à la largeur longitudinale γ_X et est caractérisé par le temps de vie T_1 de l'exciton. La présence du champ de sonde provoque la troisième interaction qui entraîne la transition de l'étape intermédiaire $|X\rangle \langle X| \otimes |n_{\text{photon sonde}}\rangle \langle n_{\text{photon sonde}}|$ vers l'étape $|X\rangle \langle 0| \otimes |n_{\text{photon sonde}} + 1\rangle \langle n_{\text{photon sonde}} + 1|$. Un photon à l'énergie de sonde a été émis par le système lors de cette transition. On retrouve en ces termes le comportement de l'émission stimulée du système, puisque la présence du champ de sonde a induit l'émission d'un photon à l'énergie de sonde. Enfin, le système se désexcite et retrouve son état fondamental en émettant un photon dont $\omega = \omega_p - \omega_p + \omega_s = \omega_s$.

Sélection des diagrammes et écriture du modèle

Sur les Fig. 2.29, 2.30 et 2.31, nous avons présenté des diagrammes caractéristiques des trois types d'interactions participant à la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre. Cependant, dans chaque cas, de nombreux diagrammes sont nécessaires pour représenter chaque type de processus physique (photoblanchiment, absorption induite et émission spontanée). Il faut en effet prendre en compte les différentes possibilités d'ordre d'arrivée des différents photons, et leurs possibilités d'interaction avec le « bra » ou le « ket » de la matrice densité, puis sommer toutes les éventualités. Le parallèle est direct avec la formalisation de la mécanique quantique en terme d'intégrale de chemin et leur représentation diagrammatique introduite par Feynman.

Une partie conséquente de l'ensemble de ces diagrammes peut être éliminée. On se place dans le cadre de l'approximation de l'onde tournante (*Rotating Wave Approximation (RWA)* en anglais) qui conduit à ne conserver que les diagrammes résonants, c'est-à-dire les diagrammes dont le photon résultant (émis au quatrième vertex) est à la fréquence ω_s . Les trois diagrammes présentés ci-dessus sont résonants puisque, pour chacun d'entre eux, $\omega = \omega_p - \omega_p + \omega_s = \omega_s$.

Au total, six types de diagrammes sont identifiés [124] comme dominant dans la réponse du $\chi^{(3)}$, dont deux déterminent le photoblanchiment de l'exciton, deux l'émission stimulée de l'exciton et deux contribuent à l'absorption induite du biexciton. Ils sont représentés sur la Fig. 2.32.

Chacun de ces six types donne lieu à plusieurs diagrammes qui rendent compte des différents ordres d'arrivée possibles des photons de pompe et de sonde. Sur la Fig. 2.32, la convention d'indication $\omega_{s,p}$ et $\omega_{p,s}$ représente ces possibilités d'interaction et la multiplicité du diagramme. Par exemple, si pour un diagramme particulier, la fréquence est fixée à ω_s au premier vertex où apparaît $\omega_{s,p}$, alors la fréquence ω_p doit être fixée au vertex où apparaît la fréquence complémentaire ($\omega_{p,s}$).

En sommant les contributions de l'ensemble des diagrammes sélectionnés, on

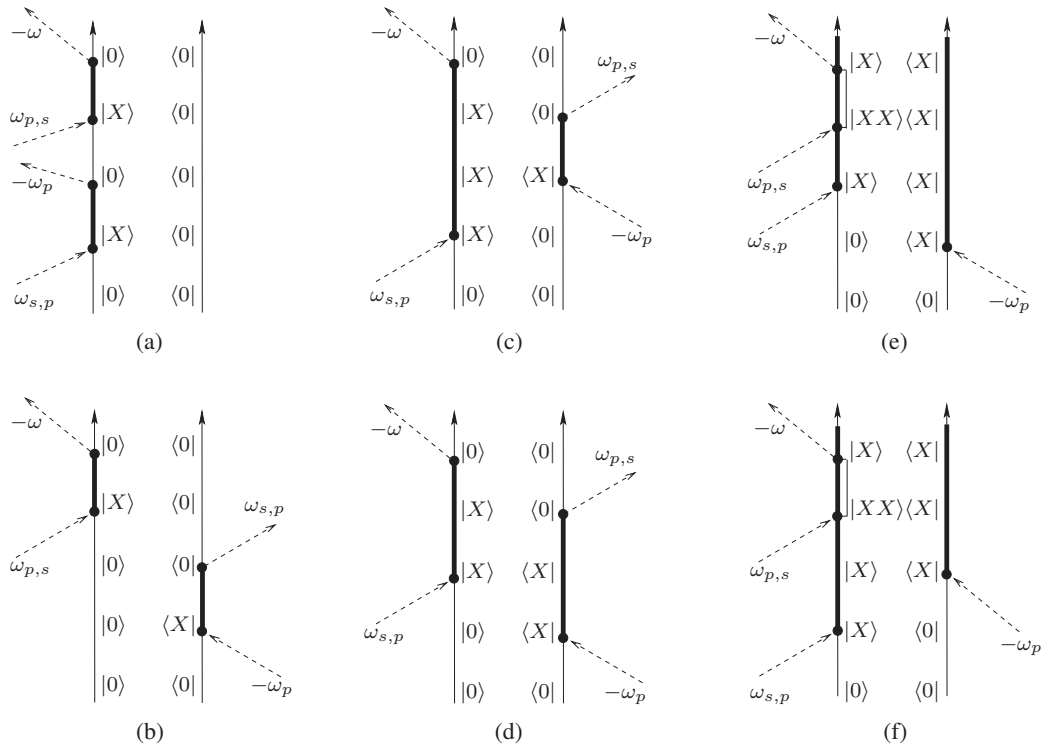


FIGURE 2.32 – Doubles diagrammes de Feynman identifiés par Madarazs *et al.* [124] contribuant à la réponse non-linéaire en $\chi^{(3)}$. Les deux flèches verticales pointant vers le haut représentent le « ket » et le « bra » de la matrice densité évoluant dans le temps. Les ronds noirs représentent les vertex d'interaction. Les flèches en pointillés représentent les photons absorbés et émis. Les traits pleins surlignant les flèches de la matrice densité représentent la durée pendant laquelle l'état excitonique est excité. Les rectangles vides sont l'équivalent du trait plein pour le biexciton. Une population d'exciton ou de biexciton est présente seulement lorsque le « ket » et le « bra » de la matrice densité sont simultanément dans le même état. Les diagrammes de types (a) et (b) déterminent le photoblanchiment de l'exciton, les diagrammes de types (c) et (d) caractérisent l'émission stimulée de l'exciton, tandis que les diagrammes de types (e) et (f) contribuent à l'absorption induite du biexciton.

obtient :

$$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p) = \frac{N}{\hbar^3 \epsilon_0 E_s E_p^2} \left[\frac{|\langle X | \mathcal{H}_p | 0 \rangle|^2 \langle X | \mathcal{H}_s | 0 \rangle \langle 0 | \mu | X \rangle \rho_0}{(\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} \right. \quad (2.48a)$$

$$\sum_{j=0,0 \text{ ou } X,X} \left[\frac{1}{(\omega_s - \omega_p + i\Gamma_j)} \left(\frac{1}{(\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{i\Gamma_j} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right] \right]$$

$$- \frac{|\langle X | \mathcal{H}_p | 0 \rangle|^2 \langle XX | \mathcal{H}_s | X \rangle \langle X | \mu | XX \rangle \rho_0}{(\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})} \quad (2.48b)$$

$$\left[\frac{1}{i\Gamma_{X,X}} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right] \Bigg],$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire on a : $\mathcal{H}_{s,p} = \mathbf{E}_{s,p}\boldsymbol{\mu}$. Puisque des excitons et des biexcitons sont créés, il est nécessaire, dans le cadre de l'approximation dipolaire, que l'excitation se fasse sous polarisation parallèle à l'axe du tube (voir partie 1.1.3). On a donc : $\mathcal{H}_{s,p} = E_{s,p}\mu$. L'expression (2.48) peut alors s'écrire :

$$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p) = \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_X + \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} \quad (2.49)$$

où

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_X &= \frac{N}{\hbar^3 \epsilon_0} \frac{|\langle X | \mu | 0 \rangle|^4 \rho_0}{(\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} \\ &\quad \sum_{j=0,0 \text{ ou } X,X} \left[\frac{1}{(\omega_s - \omega_p + i\Gamma_j)} \left(\frac{1}{(\omega_s - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{i\Gamma_j} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.50a)$$

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} &= - \frac{|\langle X | \mu | 0 \rangle|^2 |\langle XX | \mu | X \rangle|^2 \rho_0}{(\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})} \\ &\quad \left[\frac{1}{i\Gamma_{X,X}} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right], \end{aligned} \quad (2.50b)$$

Comme nous l'avons introduit dans la partie 2.1.2, l'absorption d'un système est lié à la partie imaginaire de la susceptibilité χ . Et comme nous l'avons discuté dans la partie 2.1.3, pour décrire notre mesure il suffit de considérer le terme au premier ordre en I_p du développement limité de l'absorption saturée, c'est-à-dire la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$. La quantité mesurée dans notre expérience est donc proportionnelle à la partie imaginaire de (2.50).

Cependant, afin de rendre compte plus fidèlement du processus de formation du biexciton au sein de notre expérience, il est nécessaire de raffiner le modèle en y intégrant le processus de Fano et l'élargissement inhomogène de l'absorption, ainsi que l'absorption induite du trion. Nous présentons ces étapes dans les sous-sections suivantes.

2.4.2 Intégration du profil de Fano

Avant de détailler la description du couplage du biexciton au continuum des paires électron-trou libres et l'intégration du profil de Fano dans le formalisme du $\chi^{(3)}$, nous souhaitons introduire l'influence de ce type de couplage sur la forme de raie d'un système simple.

Considérons un système à deux niveaux dont nous modélisons l'absorption par une lorentzienne :

$$L(\omega) = \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (2.51)$$

où ω_0 est la fréquence de résonance du système et Γ sa largeur homogène.

Si l'état excité de ce système à deux niveaux est couplé à un continuum d'états

résonants, l'absorption de ce système présente un profil asymétrique de Fano, comme introduit dans la partie 2.3.7. Ce profil peut être modélisé par la fonction [144] :

$$F(\omega) = \frac{(q\Gamma + \omega - \omega_0)^2}{q((\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2)}, \quad (2.52)$$

où q est le facteur de Fano. Ce paramètre positif q est lié au couplage γ_B entre l'état discret final et le continuum d'états, comme nous le verrons bientôt.

La Fig. 2.33 montre l'évolution de (2.52) pour différentes valeurs de q , en fonction du paramètre adimensionné $\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma}$.

À la limite $q \rightarrow \infty$, le profil de Fano $F(\omega)$ tend vers le profil lorentzien $L(\omega)$. À

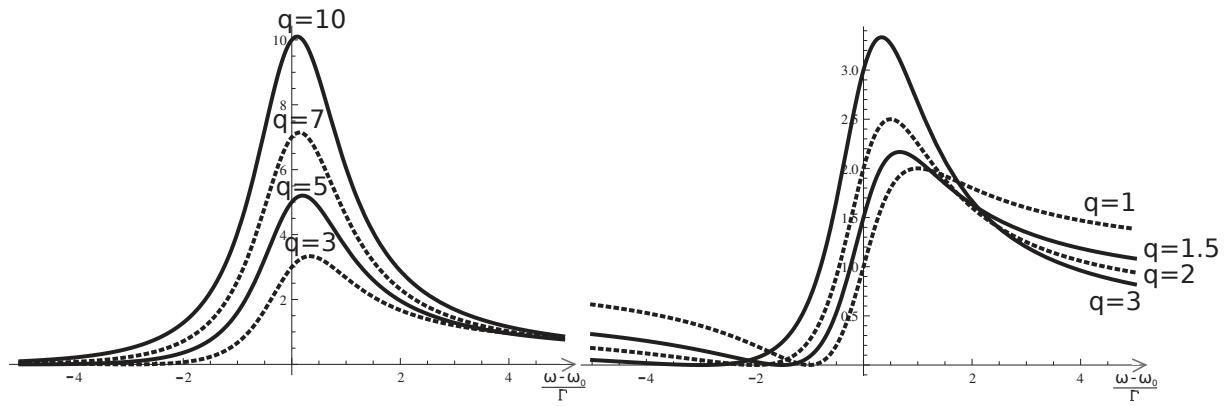


FIGURE 2.33 – Comportement de la fonction $F(\omega)$ pour différentes valeur du facteur de Fano q .

mesure que q diminue de 10 à 3, le profil perd son caractère Lorentzien et s'asymétrise. Pour des valeurs de q inférieures à 3, l'asymétrie devient très importante avec une forme de raie dite en « S ».

Voyons maintenant comment le profil de Fano est modélisé dans le formalisme du $\chi^{(3)}$.

En suivant la démarche de Fano [144], l'état du biexciton doit être « habillé » par le continuum des états $|c(\epsilon)\rangle$ libres pour rendre compte de l'élargissement de la raie du biexciton par le couplage coulombien au continuum d'états. Ceci se traduit par l'introduction de l'état discret habillé :

$$|\widetilde{XX}\rangle = |XX\rangle + \text{v.p} \int \frac{V(E)}{\epsilon - E} |c(E)\rangle dE, \quad (2.53)$$

où ϵ est l'énergie du continuum d'états et $V(E)^2$ est l'énergie associée au couplage entre l'état habillé et le continuum. Le signe v.p est l'abréviation de « valeur principale ». Remarquons que la dimension de la norme $||\langle c(E)|c(E)\rangle||^2$ est celle de l'inverse d'une énergie. Ceci est dû au fait que la densité d'états du continuum n'apparaît pas explicitement dans le second membre de (2.53) et qu'elle est contenue dans le produit $V(E)|c(E)\rangle$.

Dans le but de reproduire les interférences de Fano, il faut rendre compte des deux chemins que représente la transition (1) de l'exciton vers l'état discret habillé et la transition (2) de l'exciton vers le continuum d'états (*cf.* partie 2.3.7). L'état final qui apparaît alors dans le modèle est la superposition de cet état habillé $|\widetilde{XX}\rangle$ et du continuum $|c(\epsilon)\rangle$ [144] :

$$|XX(\epsilon)\rangle = \frac{\sin(\Delta)}{\pi V(\epsilon)} |\widetilde{XX}\rangle - \cos(\Delta) |c(\epsilon)\rangle, \quad (2.54)$$

où le paramètre sans dimension Δ , qui détermine le poids des deux transitions (1) et (2), est défini par :

$$\Delta = -\arctan\left(\frac{\pi V(\epsilon)^2}{\epsilon - \hbar\omega_{X,\widetilde{XX}}}\right), \quad (2.55)$$

avec $\omega_{X,\widetilde{XX}}$ la pulsation liée à la transition de l'exciton vers l'état habillée (transition (1)).

La superposition (2.54) rend compte de la possibilité d'exciter, par absorption d'un photon de sonde, soit l'état discret $|\widetilde{XX}\rangle$, soit le continuum $|c(\epsilon)\rangle$. C'est l'interférence entre ces deux canaux d'absorption qui procure au biexciton un profil asymétrique de Fano, comme nous l'avons introduit dans la partie 2.3.7.

Afin de prendre en compte la contribution de l'ensemble du continuum, il est nécessaire de procéder à une intégration de $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX}$ sur l'énergie ϵ . Pour effectuer la procédure d'intégration sur ϵ , nous nous sommes appuyés sur le travail précurseur de Maruani et Chemla dans les matériaux semiconducteurs massifs [145, 146]. Nous allons présenter quelques étapes clés du calcul, qui n'apparaissent pas dans les papiers originaux, en considérant les hypothèses de Maruani et Chemla. Puis nous introduirons un élément supplémentaire, non considéré par Maruani et Chemla, lors de l'intégration de $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX}$ sur l'énergie ϵ , à savoir la possibilité pour le biexciton de se désexciter autrement qu'à travers son couplage coulombien au continuum d'états.

La première étape est de faire apparaître les deux transitions (1) et (2) dans l'expression du $\chi^{(3)}$ en modifiant les éléments de matrice de photo-transition du biexciton apparaissant dans (2.50b), c'est-à-dire en substituant l'état $|XX\rangle$ par $|XX(\epsilon)\rangle$. Le produit $|\langle XX|\mu|X\rangle|^2$ au numérateur de (2.50b) devient :

$$\begin{aligned} |\langle XX|\mu|X\rangle|^2 &\rightarrow \frac{1}{1+\epsilon'^2} |\langle \widetilde{XX}|\mu|X\rangle|^2 \\ &+ \frac{1}{(\pi V(\epsilon))^2} \frac{\epsilon'^2}{1+\epsilon'^2} |\langle c(\epsilon)|\mu|X\rangle|^2 \\ &+ 2\frac{1}{\pi V(\epsilon)} \frac{\epsilon'}{1+\epsilon'^2} \langle c(\epsilon)|\mu|X\rangle \langle X|\mu|\widetilde{XX}\rangle, \end{aligned} \quad (2.56)$$

où

$$\frac{1}{1 + \epsilon'^2} = \cos^2(\Delta), \quad (2.57)$$

$$\frac{1}{(\pi V(\epsilon))^2} \frac{\epsilon'^2}{1 + \epsilon'^2} = \left(\frac{\sin(\Delta)}{\pi V(\epsilon)} \right)^2, \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{\pi V(\epsilon)} \frac{\epsilon'}{1 + \epsilon'^2} = \cos(\Delta) \frac{\sin(\Delta)}{\pi V(\epsilon)}, \quad (2.59)$$

et

$$\epsilon' = \frac{\epsilon - \hbar\omega_{X,\widetilde{X}\widetilde{X}}}{\pi V(\epsilon)^2}. \quad (2.60)$$

En factorisant ensuite (2.56) par $|\langle c(\epsilon) | \mu | X \rangle|^2$ on obtient une nouvelle expression de $|\langle XX | \mu | X \rangle|^2$:

$$|\langle XX | \mu | X \rangle|^2 \rightarrow \frac{(q + \epsilon')^2}{(1 + \epsilon'^2)} \quad (2.61)$$

où est introduit le paramètre de Fano q :

$$q = \frac{1}{\pi V(\epsilon)} \frac{\langle \widetilde{X}\widetilde{X} | \mu | X \rangle}{\langle c(\epsilon) | \mu | X \rangle}. \quad (2.62)$$

La seconde étape, cette fois explicitement décrite dans les références [145, 146], est de substituer le propagateur $[\hbar(\omega_s - \omega_{X,XX}) + i\Gamma_{X,XX}]^{-1}$ du dénominateur de (2.50b) par $(\hbar\omega_s - \epsilon + i\hbar\eta)$, où η est une largeur liée à la relaxation de l'état habillé $|\widetilde{X}\widetilde{X}\rangle$. Afin d'obtenir une expression cohérente, c'est-à-dire en fonction de la variable ϵ' déjà introduite dans $|\langle XX | \mu | X \rangle|^2$ (cf. (2.61)), on écrit :

$$(\hbar\omega_s - \epsilon + i\hbar\eta) = \pi V(\epsilon)^2(a - \epsilon' + ib) \quad (2.63)$$

où

$$a = \frac{\hbar\omega_s - \hbar\omega_{X,\widetilde{X}\widetilde{X}}}{\pi V(\epsilon)^2}, \quad (2.64)$$

$$b = \frac{\hbar\eta}{\pi V(\epsilon)^2}. \quad (2.65)$$

Dans l'approximation où $V(\epsilon)$ et $\langle c(\epsilon) | \mu | X \rangle$ varient très peu avec ϵ , ils peuvent être considérés comme constant avec une valeur $V(\epsilon) \equiv V_E$ et $\langle c(\epsilon) | \mu | X \rangle \equiv \langle c | \mu | X \rangle$ définie à l'énergie du biexciton [145, 146]. L'intégration de $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX}$ sur l'énergie ϵ peut finalement être effectuée sur la variable ϵ' , pour laquelle $d\epsilon' = \frac{d\epsilon}{\pi V(\epsilon)^2}$. Il faut donc effectuer l'intégration :

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} &= \frac{N |\langle X | \mu | 0 \rangle|^2 |\langle c | \mu | X \rangle|^2 \rho_0}{\epsilon_0 \hbar^2} \\ &\quad \left[\frac{1}{i\Gamma_{X,X}} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right. \\ &\quad \left. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(q + \epsilon')^2}{(1 + \epsilon'^2)(a - \epsilon' + ib)} d\epsilon' \right]. \end{aligned} \quad (2.66)$$

C'est à ce stade que notre démarche diffère de celle de Chemla et Maruani, qui ne considèrent que la limite $b \rightarrow 0$, c'est-à-dire $\hbar\eta \ll \pi V_E^2$. Physiquement, cette limite implique que la largeur

$$\hbar\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}} = \hbar\eta + \pi V_E^2 \quad (2.67)$$

du biexciton habillé est entièrement déterminée par la largeur collisionnelle πV_E^2 . Plus précisément, dans la limite considérée par Chemla et Maruani, le couplage coulombien V_E du biexciton au continuum domine la relaxation du biexciton. Tous les autres canaux de relaxation non-collisionnel du biexciton, caractérisés dans leur ensemble par η , sont alors considérés comme négligeables. C'est-à-dire que, par exemple, la relaxation du biexciton par émission de photons est négligée.

Nous allons poursuivre l'étude dans le cas général $b \neq 0$. De ce point de vue, les mécanismes qui caractérisent la largeur $\hbar\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}} = \hbar\eta + \pi V_E^2$ du biexciton habillé, sont *a priori* semblables, du moins dans leur nature, à ceux déterminant la largeur $\hbar\Gamma_{0,X}$ de l'exciton. Par ailleurs, il nous sera possible de caractériser le poids relatif entre les contributions collisionnelles (πV_E^2) et non-collisionnelle ($\hbar\eta$) dans la largeur du biexciton.

Reprenons la procédure d'intégration. L'expression (2.66) diverge aux bornes de l'intégrale. Seule la limite lorsque les bornes tendent vers l'infini converge telle que :

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_{-k}^{+k} \frac{(q + \epsilon')^2}{(1 + \epsilon'^2)(a - \epsilon' + ib)} d\epsilon' = \pi \left(\frac{(q - i)^2}{a + i(b + 1)} - i \right). \quad (2.68)$$

Nous souhaitons maintenant réécrire l'expression du $\chi^{(3)}$ en fonction des paramètres du modèle. Pour cela, nous développons a et b selon les expressions (2.64) dans le dénominateur du propagateur (2.68) :

$$a + i(b + 1) = \frac{1}{\pi V_E^2} (\hbar\omega_s - \hbar\omega_{X,\widetilde{X\bar{X}}} + i\hbar\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}}), \quad (2.69)$$

Nous faisons également apparaître $|\langle \widetilde{X\bar{X}} | \mu | X \rangle|^2$ plutôt que $|\langle c | \mu | X \rangle|^2$ en utilisant la relation (2.62). Cette dernière étape fait disparaître l'état du continuum au profit de voir apparaître l'information provenant de l'état du biexciton habillé. Suite à cela, $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX}$ prend la forme :

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} = & \frac{N |\langle X | \mu | 0 \rangle|^2 |\langle \widetilde{X\bar{X}} | \mu | X \rangle|^2 \rho_0}{\epsilon_0 \hbar^3 (\omega_s - \omega_{X,\widetilde{X\bar{X}}} + i\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}})} \\ & \left[\frac{1}{i\Gamma_{X,X}} \left(\frac{1}{(\omega_p - \omega_{0,X} + i\Gamma_{0,X})} + \frac{1}{(\omega_{0,X} - \omega_p + i\Gamma_{0,X})} \right) \right. \\ & \left. \left(1 - \frac{2i}{q} + \frac{1}{q^2} \left(\frac{\hbar\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}} - i\hbar(\omega_s - \omega_{X,\widetilde{X\bar{X}}})}{\pi V_E^2} - 1 \right) \right) \right], \quad (2.70) \end{aligned}$$

où la largeur η est implicitement déterminée par la différences des deux quantités $\hbar\Gamma_{X,\widetilde{X\bar{X}}}$ et πV_E^2 (voir équation (2.67)).

Notons que ce résultat tend vers l'expression (2.50b) dans la limite $q \rightarrow +\infty$.

Maintenant que le profil de Fano est intégré dans notre modèle, parmi les états introduits aux cours des derniers paragraphes, le seul à apparaître dans l'expression

du $\chi^{(3)}$ est $|\widetilde{XX}\rangle$. C'est-à-dire celui du biexciton élargi par le couplage au continuum d'états. Pour alléger les notations, nous omettons dorénavant le signe « \sim ». Ainsi les paramètres $|\widetilde{XX}\rangle$, $\Gamma_{X,\widetilde{XX}}$ et $\omega_{X,\widetilde{XX}}$ seront notés respectivement $|XX\rangle$, $\Gamma_{X,XX}$ et $\omega_{X,XX}$.

2.4.3 Simulation de la distribution inhomogène de nanotube

Dans nos expériences, réalisées sur des ensembles de nanotubes, il faut tenir compte de l'élargissement inhomogène de l'absorption. Pour ce faire, nous convoluons par une distribution statistique $g(\omega_{0,X})$, la réponse en $\chi^{(3)}$ précédemment calculée pour une pulsation excitonique $\omega_{0,X}$ donnée. La distribution $g(\omega_{0,X})$ de la résonance $\omega_{0,X}$ de l'exciton décrit la distribution en diamètre d des nanotubes dont l'absorption est saturée. Elle est modélisée par une gaussienne :

$$g(\omega_{0,X}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_{0,X})^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.71)$$

Cette gaussienne est de largeur σ et elle est centrée sur la pulsation ω_0 .

Dans notre modèle intervient également la pulsation du biexciton $\omega_{X,XX}$, qui dépend lui aussi du diamètre du nanotube. La question est de savoir si cette dépendance est semblable à celle de $\omega_{0,X}$, ou si les variations de l'énergie de liaison E_{bXX} modifient significativement l'évolution de $\omega_{X,XX}$ en fonction de d . Pour y répondre, on remarque que pour une variation de diamètre de 0.7 nm à 1.1 nm, l'énergie de l'exciton varie d'environ 500 meV [147]. En revanche, l'énergie de liaison du trion varie seulement d'environ 70 meV [12] pour une variation de diamètre équivalente. Ainsi, dans l'approximation où les variations de E_{bXX} en fonction de d sont similaires à celle de l'énergie de liaison du trion, il semble raisonnable de considérer E_{bXX} constant sur l'intervalle de diamètre défini par $g(\omega_{0,X})$. D'autant plus que les variations des diamètres des nanotubes, excités par le laser de pompe et simulée par $g(\omega_{0,X})$, sont *a priori* inférieures à 0.1 nm (*cf.* partie 2.4.5). Ainsi, dans l'approximation où l'énergie de liaison du biexciton E_{bXX} ne dépend pas du diamètre, on considère que $\omega_{X,XX}$ possède la même dépendance que $\omega_{0,X}$ en fonction de d . On réécrit alors $\hbar\omega_{X,XX} = \hbar\omega_{0,X} - E_{bXX}$ dans l'expression de $\chi^{(3)}$, afin de propager à la raie du biexciton l'effet de la convolution.

Finalement, la convolution à effectuer est :

$$\chi^{(3)}(\omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_{0,X} \chi^{(3)}(\omega_0, \omega_{0,X}) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_{0,X})^2}{2\sigma^2}}. \quad (2.72)$$

2.4.4 Termes phénoménologiques

À ce stade, notre modèle rend compte du photoblanchiment de l'exciton et de l'absorption induite du biexciton, mais ne rend pas compte de l'absorption induite du trion. Du fait du caractère extrinsèque du processus de création du trion X^* (*cf.* section 1.3.2), il est impossible de décrire le signal non-linéaire d'absorption induite du trion de la même façon que celle du biexciton. En particulier, la création de la population de porteurs de charge isolés précurseurs de la formation du trion ne peut

être formulée en terme du $\chi^{(3)}$. C'est pourquoi nous simulons phénoménologiquement sa réponse par une simple lorentzienne :

$$-\frac{f_{X^*}\Gamma_{X^*}^2}{(\omega_s - \omega_{X^*})^2 + \Gamma_{X^*}^2}, \quad (2.73)$$

où ω_{X^*} est la pulsation de résonance du trion, Γ_{X^*} la largeur transverse de la transition vers le trion et f_{X^*} un paramètre déterminant le poids de cette transition dans la réponse optique du nanotube.

Enfin, un second terme phénoménologique est introduit dans le modèle pour reproduire le fond de signal non-linéaire (observable sur la Fig. 2.16). Ce signal négatif et croissant avec le désaccord entre l'énergie de sonde et l'énergie de pompe est modélisé par une droite affine de coefficient u et v :

$$u\omega_s + v. \quad (2.74)$$

2.4.5 Espace des paramètres et limites du modèle

Au cours de ces dernières sections, plusieurs paramètres ont été introduits dans le modèle. Nous représentons ces paramètres de façon synthétique sur la Fig. 2.34 où leurs influences principales sur la forme des raies est illustrée. Nous discuterons ces valeurs dans une sous-section ultérieure, pour le moment cette figure sert uniquement de support graphique. Les deux paramètres C_X et C_{XX} sont définis par les numérateurs des parties excitonique (2.50a) et biexcitonique (2.50b) du modèle :

$$C_X = N |\langle X | \mu | 0 \rangle|^4 \rho_0 \epsilon_0^{-1}, \quad \text{pour (2.50a),} \quad (2.75)$$

$$C_{XX} = N |\langle X | \mu | 0 \rangle|^2 |\langle XX | \mu | X \rangle|^2 \rho_0 \epsilon_0^{-1} \quad \text{pour (2.70).} \quad (2.76)$$

On distingue trois types de paramètres :

- Les paramètres fixes : $\omega_0, \omega_p, \Gamma_{0,0}$.
- Les paramètres à erreur relative $\frac{\Delta x}{x}$ faible : $\frac{\Delta x}{x} \in [1\% ; 10\%]$, facilement estimables par la lecture de spectres expérimentaux : $u, v, \sigma, \Gamma_{0,X}, \Gamma_{X,X}, C_X, E_{bXX}$ et ω_{X^*} .
- Les paramètres à grande erreur relative : $\frac{\Delta x}{x} \in [10\% ; 100\%]$ due au recouvrement spectral de la raie du trion et du biexciton : $\Gamma_{X^*}, f_{X^*}, \Gamma_{X,XX}, V_E, C_{XX}$ et q .

Nous allons discuter, points par points, de la façon dont chacun de ces paramètres sont déterminés ou ajustés.

Paramètres fixes

Seuls trois paramètres sont fixés avant l'ajustement des données expérimentales par le modèle.

L'énergie du laser de pompe est fixe et connue, et le pompage résonant des excitons nous amène à fixer :

$$\omega_p - \omega_0 = 0. \quad (2.77)$$

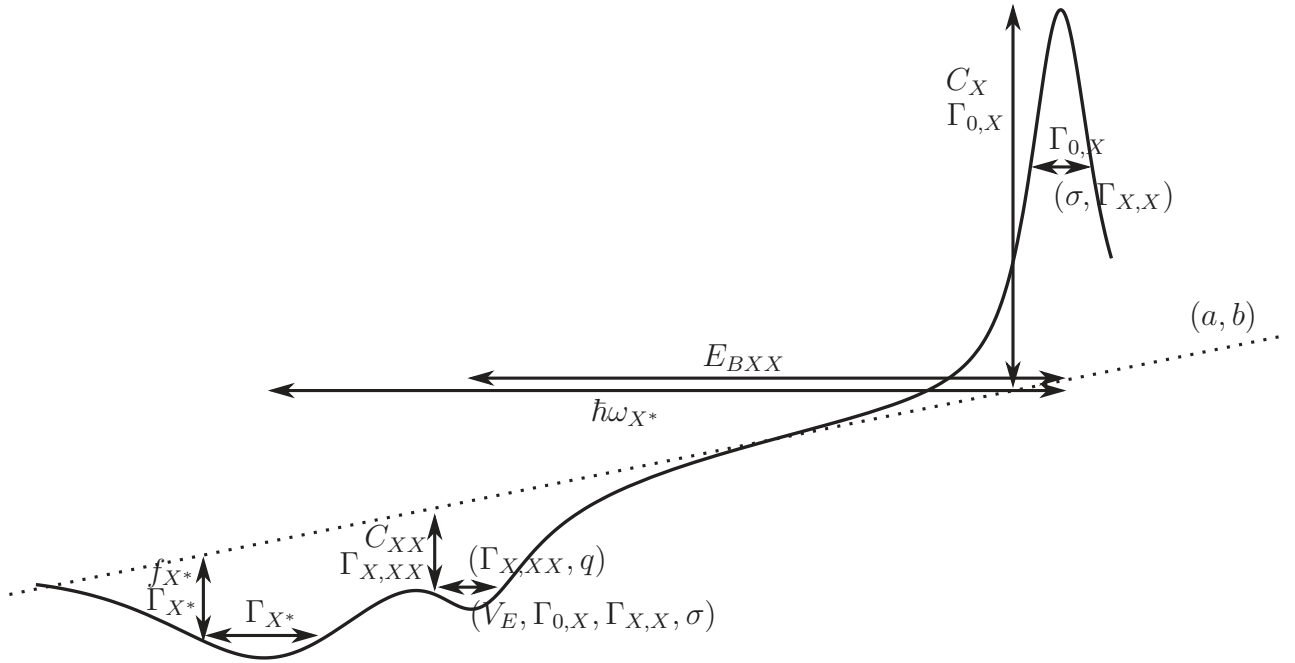


FIGURE 2.34 – Influences des paramètres sur l’allure de la représentation graphique du modèle. Les largeurs de raie de l’exciton et du biexciton sont déterminées par plusieurs paramètres séparés en deux séries. Un paramètre de la série supérieure a une influence dominante sur la largeur de raie comparée à celle d’un paramètre de la série inférieure.

Nous posons $\omega_p = 0$. Le choix de prendre dans le modèle la pulsation de pompage comme origine des pulsations est l’équivalent du choix de représenter les données expérimentales en fonction du désaccord $E_s - E_p$. Il n’influe aucunement sur le modèle. Pour illustrer cela, la Fig. 2.35 montre le signal simulé de l’exciton et du biexciton pour deux valeurs de l’énergie de l’exciton $E_X = 0$ meV et $E_X = 200$ meV. Par simplicité, les termes phénoménologiques du trion et du fond n’apparaissent pas, et la convolution par $g(\omega_{0,X})$ n’est pas effectuée. Pour ces deux cas on montre deux profils correspondant l’un en trait plein au cas d’un pompage résonant $E_p - E_X = 0$ (équivalent de $\omega_p - \omega_0 = 0$) et l’autre en traits pointillés au cas d’un pompage légèrement désaccordé $E_p - E_X = 5$ meV. Nous observons que le couple de profils du cas $E_X = 0$ meV est identique au couple de profil du cas $E_X = 200$ meV. En revanche, au sein d’un même couple de profils, on remarque qu’un pompage légèrement désaccordé ($E_p - E_X = 5$ meV) fait chuter l’amplitude du signal. Ceci valide que le critère pertinent au sein de notre modèle est $\omega_p - \omega_0 = 0$.

Une attention particulière a été portée sur le paramètre $\Gamma_{0,0}$. Ce terme apparaît comme $\Gamma_{0,X}$, $\Gamma_{X,X}$ et $\Gamma_{X,XX}$ par l’introduction du terme effectif $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{\text{relax}}$ dans l’équation d’évolution de la matrice densité (voir partie 2.1.1). Cependant, la valeur moyenne sur l’état du vide énergétique de ce terme effectif de relaxation est strictement nulle.

Nous avons vérifié numériquement la stabilité du modèle lorsque ce paramètre tend vers zéro. En partant de la valeur test $\Gamma_{0,0}^{\text{test}} = 10^{-3}$ meV/ \hbar , nous avons d’abord déter-

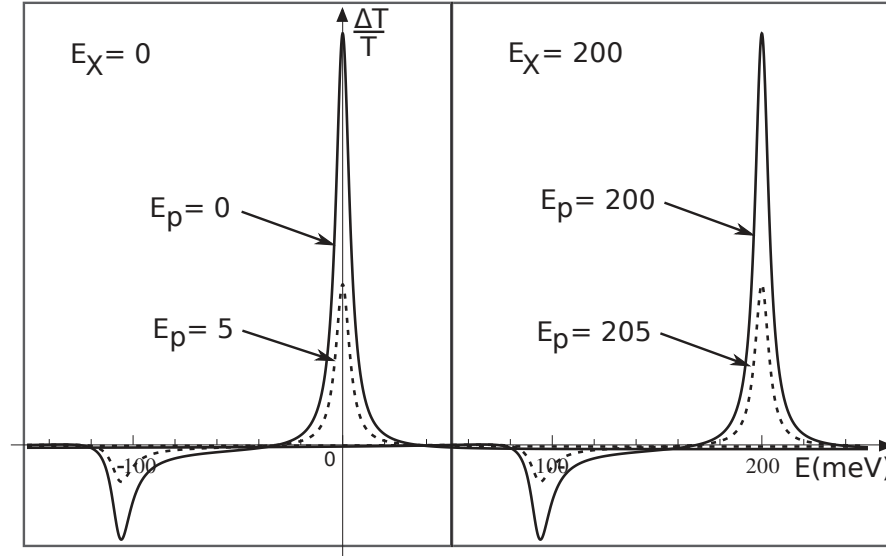


FIGURE 2.35 – Comportement du modèle contenant le signal de l’exciton et du biexciton en fonction de l’énergie de l’exciton E_X et de l’énergie du laser de pompe E_p . Le désaccord entre l’énergie de pompage et l’énergie de l’exciton influe sur la forme des pics, tandis que la translation de E_X sur l’axe des énergies n’influe pas sur la forme des pics.

miné la valeur limite $\Gamma_{0,0}^{\lim} = 10^{-1} \text{ meV}/\hbar$ pour laquelle la forme des raies commence à varier avec le paramètre $\Gamma_{0,0}$. Au dessus de cette valeur limite, $\hbar\Gamma_{0,0}$ approche la largeur de raie expérimentale de l’exciton, il est donc attendu que les raies modélisées évoluent dans ce régime. Ensuite nous avons vérifié que la forme des raies restent constante à mesure que $\Gamma_{0,0}$ tend vers $\Gamma_{0,0}^{\min} = 10^{-150} \text{ meV}/\hbar$. Nous avons considéré cette valeur minimale comme suffisamment petite pour valider le comportement du modèle lorsque que le paramètre $\Gamma_{0,0}$ tend vers zéro.

Dans toutes les simulations ce paramètre sera fixé à $\Gamma_{0,0} = 10^{-50} \text{ meV}/\hbar$.

Paramètres à erreur relative faible

L’énergie de liaison du biexciton et la pulsation de résonance du trion sont estimées sur un intervalle d’énergie très grand, d’environ dix fois supérieurs aux largeurs de raie. E_{bXX} et ω_{X^*} sont donc déterminées avec une incertitude relative très faible ($\sim 1\%$).

Le fond linéaire est également estimé sur un intervalle d’énergie d’environ dix fois supérieure aux largeurs de raie de l’exciton et du biexciton. Cependant, le niveau de signal à la limite basse énergie du domaine sondé est fortement influencé par la raie du trion et une certaine précision est perdue. Ainsi, l’erreur sur l’ajustement des paramètres u et v est d’environ 10%.

La raie de l’exciton est quant à elle bien isolée spectralement. Il est donc possible d’estimer avec une bonne précision les paramètres qui déterminent son allure. C’est pourquoi le paramètre $\Gamma_{0,X}$, qui est lié au temps T_2 de relaxation de la cohérence

de l'exciton et qui domine la largeur de raie (*cf.* discussion de Fig. 1.23(b) dans la partie 1.2.3, et partie 1.2.4), est estimé avec une incertitude de 10%. C'est également le cas du paramètre C_X qui influe sur l'amplitude de la raie excitonique.

Concernant le paramètre $\Gamma_{X,X}$, qui est lié au temps de relaxation de population de l'exciton, sa valeur est connectée à celle de $\Gamma_{0,X}$. En effet, $\frac{1}{T_1}$ est d'un ordre de grandeur plus petit que $\frac{1}{T_2}$ dans les nanotubes de carbone [148, 149]. Ainsi, l'espace des paramètres peut être légèrement réduit en utilisant la relation :

$$\Gamma_{X,X} = 10^{-1} \Gamma_{0,X}. \quad (2.78)$$

Le paramètre σ est quant à lui estimé expérimentalement. Une valeur minimale est fixée par la dispersion de l'énergie de l'exciton des chiralités (9,7) et (12,5) pompées, que l'on évalue grâce aux données ayant permis la réalisation de la carte de photoluminescence d'excitation (*cf.* Fig. 2.9). Sur cette carte énergétique, les deux chiralités présentent une dispersion de l'énergie excitonique (axe des abscisses) d'environ 40 meV. Puisque *a priori* le laser de pompe excite d'avantage de nanotubes que ceux de la chiralité dominante repérée sur cette carte. Nous choisissons une valeur test de σ supérieure à cette limite basse, plus précisément $\sigma = 50$ meV. Nous avons vérifié que ce paramètre σ influe peu sur les variations des largeurs de raie pour des valeurs plus grandes que la valeur test 50 meV, qui est bien supérieure à la largeur homogène de l'exciton. Par exemple, une variation de $\sigma_1 = 100$ meV à $\sigma_2 = 200$ meV ne modifie plus l'élargissement de la raie excitonique. L'erreur relative sur ce paramètre est donc peu significative.

Paramètres à grande erreur relative

Le recouvrement spectral des raies du trion et du biexciton induit, dans notre modèle, un couplage effectif des paramètres Γ_{X^*} , f_{X^*} , $\Gamma_{X,XX}$, V_E , C_{XX} et q . De plus, la proportion des paramètres η et V_E dans $\hbar\Gamma_{X,XX} = \hbar\eta + \pi V_E^2$ influe sur l'asymétrie caractérisée par le paramètre de Fano q , comme nous le discuterons bientôt. La détermination des trois paramètres η , V_E et q est donc moins précise. On estime ainsi une erreur relative de 10% à 20% pour les paramètres Γ_{X^*} , f_{X^*} , $\Gamma_{X,XX}$ et C_{XX} , ainsi qu'une erreur relative d'environ 100% sur V_E , q et η (implicitement déterminée par $\eta = \Gamma_{X,XX} - \pi V_E^2/\hbar$).

Conclusion

En résumé, parmi les 19 paramètres introduits dans le modèle, 12 paramètres libres sont à ajuster : u , v , $\Gamma_{0,X}$, C_X , ω_{X^*} , Γ_{X^*} , f_{X^*} , E_{bXX} , $\Gamma_{X,XX}$, V_E , C_{XX} et q . Les paramètres E_{bXX} , $\Gamma_{X,XX}$, V_E et q caractérisent des grandeurs physiques que notre expérience est la première à pouvoir déterminer. Ils sont les paramètres clés de notre modèle en ce qui concerne l'originalité de cette étude.

Notons que nous ne tirerons aucune information des coefficients C_X et C_{XX} . En effet, notre expérience procure la mesure relative $\frac{\Delta T}{T}$ qui ne permet pas de déterminer de façon absolue l'amplitude des raies de l'exciton et du biexciton.

2.4.6 Confrontation modèle - expériences, résultats.

Le modèle dont l'élaboration a été décrite au cours des sections précédentes, a été implémenté numériquement à l'aide du logiciel Mathematica. Le calcul est analytique et l'écriture formelle de ce logiciel est alors très pratique. Dans un premier temps, nous étudions la limite $\eta \rightarrow 0$ où $\hbar\Gamma_{X,XX} = \pi V_E^2$, c'est-à-dire pour laquelle la largeur de raie du biexciton est déterminée uniquement par l'élargissement collisionnel. C'est le cas présenté dans la littérature [145, 146]. Puis, dans un second temps, nous relâcherons cette hypothèse dans le but d'estimer une limite supérieure à l'élargissement non-collisionnel, caractérisé par η .

Limite de l'élargissement collisionnel dominant : $\hbar\Gamma_{X,XX} = \pi V_E^2$

Dans la limite $\eta \rightarrow 0$, la Fig. 2.36 montre l'ajustement des données expérimentales (carrés) par le modèle (trait plein) pour le jeu de paramètres suivants :

- $u = 4.4 \cdot 10^{-3}$, $v = -0.37$
- $\Gamma_{0,X} = 4.8 \text{ meV}/\hbar$
- $E_{bXX} = 107 \text{ meV}$, $\Gamma_{X,XX} = \pi \frac{V_E^2}{\hbar} = 4.8 \text{ meV}/\hbar$
- $q = 5$
- $\omega_{X^*} = 142.5 \text{ meV}/\hbar$, $\Gamma_{X^*} = 28.8 \text{ meV}/\hbar$.

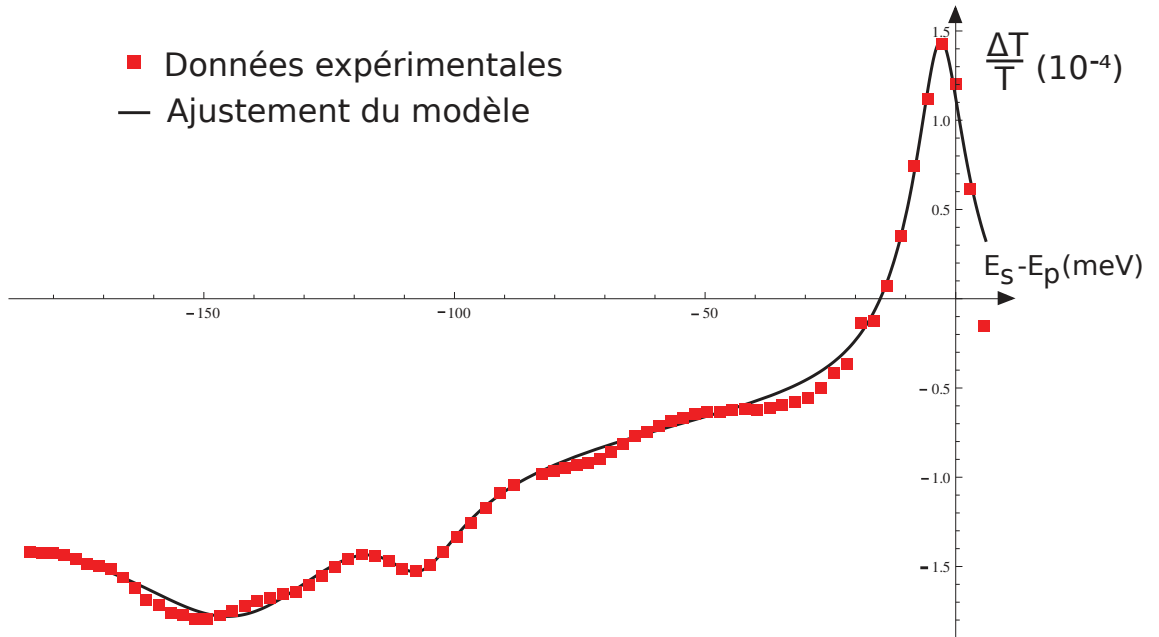


FIGURE 2.36 – Signal non-linéaire expérimental (carrés rouges) en fonction du désaccord entre l'énergie de sonde et l'énergie de pompe, ajusté par le modèle (trait plein).

L'énergie de liaison E_{bXX} du biexciton est estimée à $107 \pm 1 \text{ meV}$ et la largeur à mi-hauteur de la raie biexcitonique est estimée à $2\hbar\Gamma_{X,XX} = 10 \pm 4 \text{ meV}$, pour un facteur de Fano $q \in [3.5 ; 8]$.

Pour discuter de la détermination de q , et $\Gamma_{X,XX}$, nous concentrons la discussion sur la partie biexcitonique du signal, en particulier sur la contribution des différents

termes participant au profil du biexciton. La Fig. 2.37 montre la comparaison entre le modèle et les données expérimentales, en enlevant dans les deux cas les composantes liées au fond de signal non-linéaire (la droite $u(E_s - E_p) + v$) et au trion. L'objectif est d'étudier plus en détail l'asymétrie du profil du biexciton. Néanmoins, l'ensemble des valeurs des paramètres du modèle est déterminé en l'absence de ces corrections des données, et toute autre figure sera présentée sans ces corrections.

Avant de commenter cette figure, on rappelle que la partie biexcitonique du signal

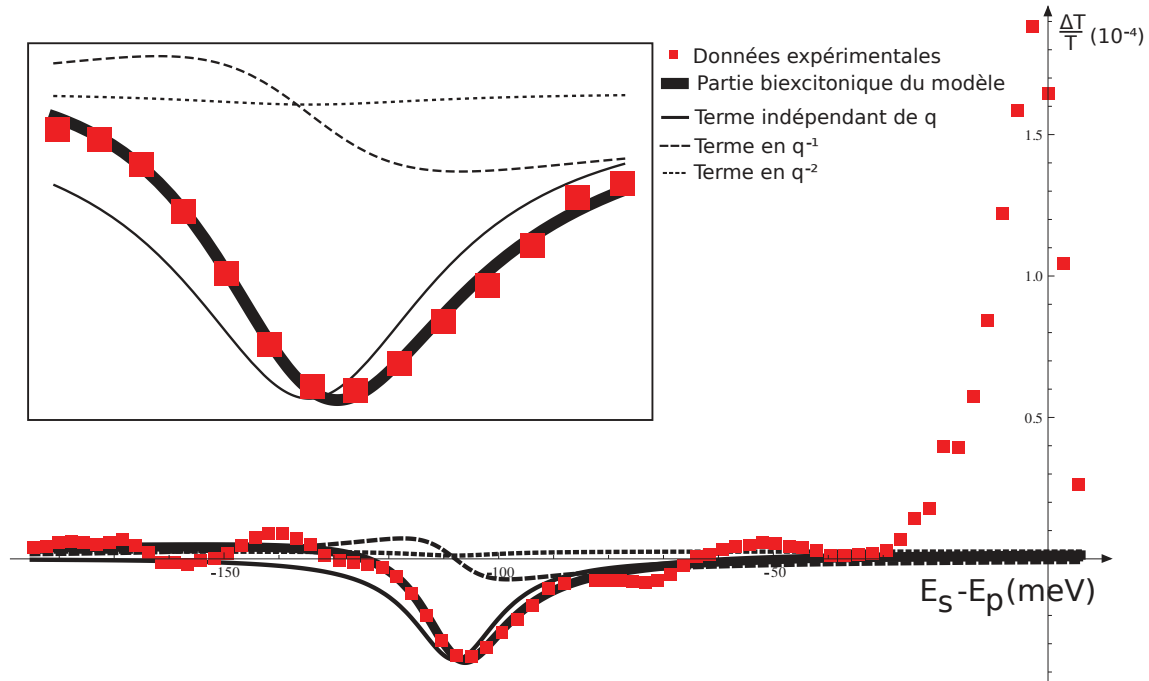


FIGURE 2.37 – Partie biexcitonique du modèle ajustant les données corrigées par la soustraction du fond (défini par a et b) et de la lorentzienne du trion.

est proportionnelle à la partie imaginaire de :

$$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} \propto \frac{1 - \frac{2i}{q} + \frac{1}{q^2} \left(\frac{\hbar\Gamma_{X,XX} - i\hbar(\omega_s - \omega_{X,XX})}{\pi V_E^2} - 1 \right)}{\hbar(\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})}. \quad (2.79)$$

Cette équation fait apparaître trois contributions au numérateur. Le premier correspond à la limite $q \rightarrow +\infty$, *i.e.* sans effet Fano, il conduit à une Lorentzienne tracée en trait plein fin sur la Fig. 2.37. L'asymétrie du profil de Fano est introduite par le deuxième terme, proportionnel à q^{-1} , représenté par le trait en tiret. On observe à travers ce terme l'effet constructif des interférences du côté haute énergie de la raie du biexciton, et l'effet destructif des interférences du côté basse énergie. Le troisième terme en $(qV_E)^{-2}$ apporte au profil de Fano une contribution Lorentzienne symétrique (courbe pointillée) très faible sur l'exemple de la Fig. 2.37.

Ainsi, dans la limite où V_E domine la largeur de raie $\Gamma_{X,XX}$ du biexciton, c'est-à-dire $\eta \rightarrow 0$ et $\hbar\Gamma_{X,XX} = \pi V_E^2$, la contribution majoritaire dans le signal du biexciton (voir Fig. 2.37) est celle du premier terme, qui ne contient pas le facteur de Fano q . Le second terme en q^{-1} apporte une correction significative, qui confère au profil d'ajustement l'asymétrie nécessaire à la reproduction du profil expérimental. Le troisième

terme en $(qV_E)^{-2}$ est quant à lui négligeable. Dans ce régime, $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX}$ ne dépend plus de $\Gamma_{X,XX}$ et de q qu'à travers :

$$\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, \omega_p)_{XX} \propto \frac{1 - \frac{2i}{q}}{\hbar(\omega_s - \omega_{X,XX} + i\Gamma_{X,XX})}. \quad (2.80)$$

Cette dépendance simplifiée a permis de se concentrer sur la détermination de $q = 5$ en ajustant l'asymétrie du profil biexcitonique, et de déterminer $\Gamma_{X,XX} = 4.8 \text{ meV}/\hbar$.

Nous souhaitons maintenant discuter de l'incertitude sur la détermination du facteur de Fano q . Celle-ci n'est pas symétrique par rapport à la valeur de $q = 5$ estimée, puisque les variations du profil du biexciton sont de plus en plus importantes à mesure que q diminue, comme l'illustrent les Fig. 2.33 et Fig. 2.38.

La Fig. 2.38 qui est un zoom sur la partie biexcitonique du signal. On y observe

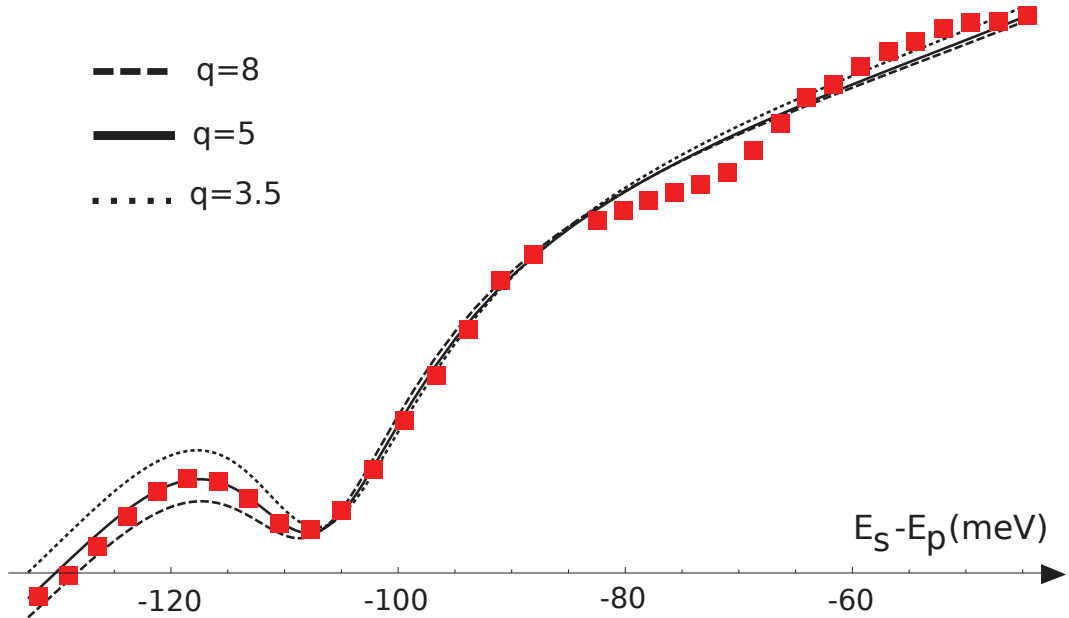


FIGURE 2.38 – Zoom sur la raie du biexciton du modèle ajustant les données brutes pour $\hbar\Gamma_{X,XX} = \pi V_E^2$ et différentes valeurs de q .

qu'il est nécessaire d'effectuer une variation de $\Delta q = +3$ pour éloigner le profil du biexciton des données expérimentales dans une proportion similaire à l'effet d'une variation $\Delta q = -1.5$. Ainsi, plutôt que de donner une incertitude du type $q \pm \Delta q$, on préfère préciser que q appartient à un intervalle qu'il reste à définir.

Sur la Fig. 2.38, les ajustements avec $q = 8$ et $q = 3.5$ ne permettent pas de reproduire fidèlement le profil expérimental du biexciton. Cependant, en faisant varier les paramètres liés à la raie du trion et du biexciton, l'ajustement des données expérimentales pour les deux valeurs $q = 8$ et $q = 3.5$, peut reproduire un ajustement fidèle semblable à celui obtenu avec $q = 5$ sur la Fig. 2.38. Plus précisément, les variations introduites dans le modèle par $\Delta q = 8 - 3.5 = 4.5$, centrées sur $q = 5$, peuvent être compensées par les variations conjointes $\Delta E_{bXX} = 0.5 \text{ meV}$ ($<1\%$), $\Delta \hbar\omega_{X^*} = 0.7 \text{ meV}$ ($<1\%$) et $\Delta \hbar\Gamma_{X^*} = 2 \text{ meV}$ (7%), accompagnées de variations

d'environ 10% des paramètres f_{X^*} et C_{XX} . Ces valeurs sont données pour illustrer les ordres de grandeurs des variations, cependant il est important de noter que cette série de variations conjointes n'est pas l'unique série permettant de compenser $\Delta q = 4.5$. Cependant l'ensemble de ces séries respectent les incertitudes relatives données dans la partie 2.4.5. On définit finalement l'intervalle des valeurs possibles de q comme étant $[3.5; 8]$, avec pour valeur la plus vraisemblable $q = 5$, que nous appelons par abus de langage la valeur centrale.

Cas général pour la largeur du biexciton : $\hbar\Gamma_{X,XX} = \hbar\eta + \pi V_E^2$

Nous avons ensuite relaxé la contrainte $\eta \rightarrow 0$, et observé le comportement des trois contributions en q^0 , q^{-1} et q^{-2} (*cf.* équation (2.79)) du profil d'ajustement, à mesure que V_E est diminuée. Le poids relatif de ces trois termes est déterminant dans la forme de raie du biexciton. Pour qu'un profil asymétrique soit observable, il est nécessaire que le terme en q^{-1} ne soit pas négligeable devant les deux autres. Le fait de varier V_E et q indépendamment est l'équivalent de varier la constante qV_E (*cf.* (2.62)) et de modifier le poids de la contribution du terme en $(qV_E)^2$. Nous rappelons que ce terme apporte une contribution symétrique et qu'il était négligeable dans la limite $\eta \rightarrow 0$. Lorsque qV_E est suffisamment petit, la contribution du terme en $(qV_E)^{-2}$ devient importante et réduit fortement l'asymétrie du profil. Cette réduction de l'asymétrie se produit si la valeur de πV_E^2 est petite devant $\hbar\eta$. C'est-à-dire si la relaxation du biexciton est dominée par les canaux de recombinaison non-collisionnels. Autrement dit, pour observer un profil de raie asymétrique il est important que le couplage biexciton-continuum (πV_E^2) ne soit pas négligeable dans la largeur du biexciton.

Considérons un premier cas où :

$$\pi V_E^2 = \hbar\eta = \frac{\hbar\Gamma_{X,XX}}{2} = 2.4 \text{ meV}. \quad (2.81)$$

A ce stade, où les contributions collisionnelles et non-collisionnelles sont égales dans la largeur de raie du biexciton, le terme en $(qV_E)^{-2}$ est toujours négligeable et le profil d'ajustement évolue peu par rapport à la limite $\eta \rightarrow 0$.

Considérons un deuxième cas où :

$$\pi V_E^2 = 0.2 \text{ meV}. \quad (2.82)$$

Le poids du terme en $(qV_E)^{-2}$ est alors similaire à celui du terme en q^{-1} , et le profil d'ajustement évolue significativement par rapport à la limite $\eta \rightarrow 0$.

La Fig. 2.39 montre l'ajustement des données avec $\pi V_E^2 = 0.2 \text{ meV}$ et $q = 4, 4.4$ et 5 . On observe qu'avec le facteur de Fano $q = 4.4$, l'asymétrie du profil expérimental peut encore être approchée. En revanche, en modifiant uniquement le paramètre de Fano aux valeurs $q = 4$ ou $q = 5$, l'ajustement est moins bon.

L'ensemble des ajustements de la Fig. 2.39 ont été obtenus en modifiant les paramètres liés à la forme de raie du trion et du biexciton, par rapport au cas de la Fig. 2.38. Ces variations sont effectuées dans les mêmes proportions que celles mentionnées dans le paragraphe consacré à la limite $\eta \rightarrow 0$, avec en sus une modification

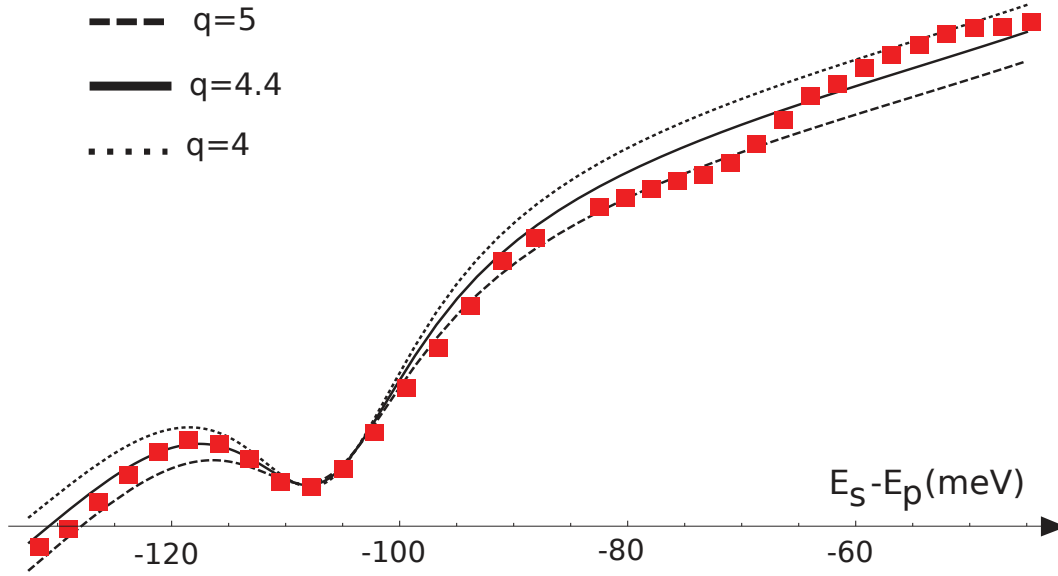


FIGURE 2.39 – Zoom sur la raie du biexciton du modèle complet, ajustant les données brutes pour différentes valeurs de q dans le régime $\hbar\Gamma_{X,XX} \approx \hbar\eta$.

à hauteur d'environ 10% des paramètres u et v caractérisant le fond de signal. Il est important de noter que ces variations sont déjà incluses dans la Fig. 2.39 pour permettre l'ajustement correct avec la nouvelle valeur centrale $q = 4.4$, tandis que dans la limite $\eta \rightarrow 0$ elles n'étaient nécessaires que pour l'ajustement avec les valeurs extrêmes $q = 3.5$ et $q = 8$. Il apparaît en réalité que dans le cas $\pi V_E^2 = 0.2$ meV, l'asymétrie intrinsèque due aux interférences de Fano est insuffisante pour reproduire l'asymétrie du profil expérimental. En effet, en comparant les Fig. 2.38 et 2.39, on remarque que les profils pour $q = 3.5$ et $q = 8$ de la Fig. 2.38 se croisent au niveau de la raie du biexciton sous l'effet intrinsèque des interférences de Fano. En revanche, sur la Fig. 2.39, le profil pour $q = 5$ reste en dessous du profil pour lequel $q = 4$. L'asymétrie intrinsèque due aux interférences de Fano est alors trop faible pour reproduire le profil expérimental. Il est nécessaire d'introduire une asymétrie extrinsèque, liée au recouvrement spectral des raies du trion et du biexciton ainsi qu'aux variations du fond de signal linéaire.

Remarquons que l'intervalle de valeurs possibles pour q est réduit à $q \in [4 ; 5]$ dans le cas $\pi V_E^2 = 0.2$ meV. Ceci est une conséquence du point précédemment soulevé, c'est-à-dire la nécessité d'introduire une asymétrie extrinsèque lors de l'ajustement avec la valeur centrale $q = 4.4$. En effet, cet ajustement se place dans une situation limite, où la faible asymétrie intrinsèque est déjà accrue par les effets conjoints des variations du fond de signal linéaire et du recouvrement spectral des raies. Ainsi la liberté sur les paramètres introduisant une asymétrie extrinsèque est déjà contrainte et ne permet que de compenser une variation $\Delta q = 1$. Cette situation est très différente du cas $\eta \rightarrow 0$ pour lequel l'asymétrie du profil pour la valeur centrale $q = 5$ (cf. Fig. 2.38) provient des interférences de Fano. L'augmentation ($q \rightarrow 3.5$) ou la diminution ($q \rightarrow 8$) de l'effet de ces interférences pouvaient alors être facilement compensée par les variations des paramètres introduisant une asymétrie extrinsèque.

Pour des valeurs de πV_E^2 inférieures à $\pi V_E^2 = 0.2$ meV, le profil expérimental asymétrique du biexciton ne peut plus être approché par le modèle. La limite haute de la contribution non-collisionnelle est $\hbar\eta = 4.6$ meV.

Il est donc possible de fixer un intervalle pour πV_E^2 , η et q :

- $\pi V_E^2 \in [0.2 ; 4.8]$ meV.
- $\hbar\eta \in [0 ; 4.6]$ meV.
- $q \in [3.5 ; 8]$

L'ajustement des données ne permet pas à lui seul de fixer la valeur de πV_E^2 et η . Cependant, le modèle est robuste en ce qui concerne la détermination du facteur de Fano, en dépit des variations de πV_E^2 et η , puisque la valeur la plus vraisemblable de q varie peu dans les différents cas précédemment détaillés : $q \sim 5$.

2.5 Dynamique de recombinaison du biexciton

Nos simulations nous ont permis de déterminer un intervalle de valeur pour $\pi V_E^2 \in [0.2 ; 4.8]$ meV. Cet intervalle de valeur donne accès au taux d'annihilation γ_B du biexciton en paires $e - h$ non liées (*cf.* Fig. 2.40), définit par :

$$\gamma_B = \frac{V_E}{\hbar\sqrt{\rho}} \quad (2.83)$$

où ρ est la densité d'états du continuum des états libres. Ce taux γ_B est l'équivalent du taux γ_A d'annihilation exciton-exciton par les processus de type Auger [100] (*cf.* Fig. 2.40).

Cependant l'importante incertitude sur V_E rend la détermination de γ_B imprécise.

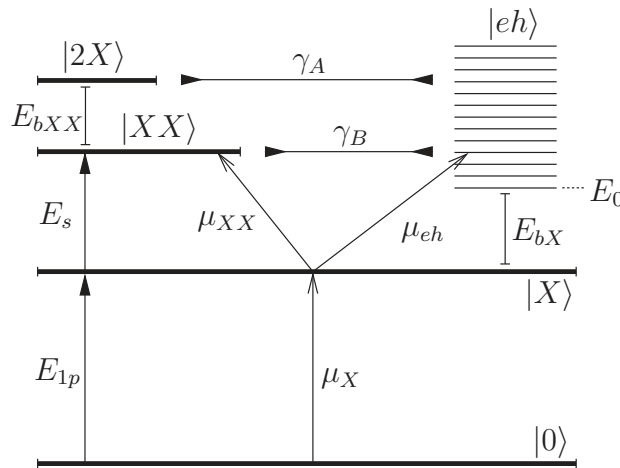


FIGURE 2.40 – Niveaux d'énergies excitoniques, biexcitonique et des paires $e - h$ libres, et leurs couplages.

Nous avons donc considéré une méthode complémentaire pour la détermination de γ_B , en utilisant la valeur du facteur de Fano. Le facteur de Fano q est un paramètre important du modèle car il caractérise la force du couplage coulombien entre le

biexciton et le continuum des paires $e - h$, par la relation (2.62) déjà introduite :

$$q = \frac{1}{\pi V_E} \frac{\langle XX | \mu | X \rangle}{\langle c | \mu | X \rangle}. \quad (2.84)$$

Comme nous l'avons remarqué, le formalisme introduit par Fano met en jeu dans l'équation (2.84), l'état dimensionné $\langle c |$ et le paramètre V_E qui contiennent la densité d'états du continuum des états libres. Nous réécrivons cette équation en terme de l'état adimensionné $|eh\rangle$ du continuum des paires libres afin de faire apparaître la densité d'états jointe ρ , évaluée à l'énergie du biexciton [150] :

$$q = \frac{1}{\pi \rho \hbar \gamma_B} \frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}, \quad (2.85)$$

où $\mu_{XX} = \langle XX | \mu | X \rangle$ et $\mu_{eh} = \langle eh | \mu | X \rangle$ sont représentés sur la Fig. 2.40. Notre seconde méthode consiste alors à déterminer la valeur du taux γ_B :

$$\gamma_B = \frac{1}{\pi \rho \hbar q} \frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}, \quad (2.86)$$

à partir du calcul de ρ , μ_{XX} et μ_{eh} , ainsi que de la valeur de q déterminée par nos simulations.

En appliquant ces deux stratégies dans les deux cas $\eta \rightarrow 0$ et $\eta \neq 0$, puis en comparant les valeurs obtenues, nous espérons contraindre les incertitudes sur γ_B . Pour mettre en œuvre ces stratégies, il est nécessaire de connaître μ_{XX} , μ_{eh} et ρ . Nous allons donc calculer ces trois quantités dans les prochaines sous-sections.

2.5.1 Densité d'état jointe ρ du continuum des paires $e - h$ libres

Pour déterminer la densité d'états jointe ρ à l'énergie du biexciton, nous allons dans un premier temps déterminer sa dépendance en fonction de l'énergie des paires libres à partir de l'expression des bandes de conduction et de valence du nanotube de carbone. L'enjeu sera ensuite d'identifier les autres paramètres, condensés dans une constante notée A , qui entre en jeu dans l'expression la densité d'états jointe.

La densité d'état jointe $\rho(E)$ est proportionnelle à $\frac{dk'_z}{dE}$ avec :

$$E = E^c - E^v = 2\sqrt{(Ck'_z)^2 + E_\mu^2} \quad (2.87)$$

où la bande de conduction E^c et la bande E^v de valence sont définies par l'expression (1.19), que nous avons simplifié avec l'introduction de la constante C . Ainsi

$$\frac{dk'_z}{dE} = \frac{1}{C} \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_0}} \quad (2.88)$$

où $E_0 = 2E_\mu$ est l'énergie du niveau minimum des états de paires formant le continuum (voir Fig. 2.40).

La densité d'état jointe $\rho(E)$ s'écrit donc :

$$\rho(E) = A \frac{E}{\sqrt{E^2 - E_0^2}}, \quad (2.89)$$

où A est une constante à déterminer.

Pour cela, nous nous plaçons dans l'approximation de la masse effective au voisinage de E_0 , où la dispersion parabolique $E(\mathbf{k}'_z) \sim E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}'_z{}^2$ conduit à

$$\rho_0(E) = g \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E - E_0}}, \quad (2.90)$$

où $g = 4$ est la dégénérescence des paires de porteurs de charge dans le nanotube (intervallée et spin), $m = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} = \frac{m_e}{2}$ est la masse réduite de la paire composée de l'électron de masse m_e et du trou de masse m_h . Ces deux masses m_e et m_h sont supposées chacune égales à $0.1m_0$ [5], m_0 étant la masse de l'électron libre. L est la longueur du nanotube.

Au voisinage de E_0 , les deux expressions (2.89) et (2.90) coïncident, il est alors possible d'égaliser :

$$\rho(E) \xrightarrow{E \rightarrow E_0} A \sqrt{\frac{E_0}{2}} \frac{1}{\sqrt{E - E_0}} = \rho_0(E) \quad (2.91)$$

La constante A est ainsi identifiée :

$$A = g \frac{L}{\pi} \sqrt{\frac{m}{\hbar^2 E_0}}. \quad (2.92)$$

Puisque nous sommes intéressés par le couplage γ_B , la densité d'états jointe $\rho(E)$ des paires électrons-trous libres de la première sous-bande est évaluée à l'énergie du biexciton (voir Fig. 2.40), c'est à dire que $E = 2E_{1p} - E_{bXX}$, où $E_{bXX} = 107$ meV est l'énergie de liaison du biexciton. Réécrire l'énergie de bas de bande $E_0 = E_{1p} + E_{bX}$ mène à

$$\rho(E) = g \frac{L}{\pi} (2E_{1p} - E_{bXX}) \sqrt{\frac{m}{\hbar^2 ((E_{1p} + E_{bX})(2E_{1p} - E_{bXX})^2 - (E_{1p} + E_{bX})^3)}}. \quad (2.93)$$

où E_{bX} est l'énergie de liaison de l'exciton (voir Fig. 2.40), estimée à 250 meV [36, 37]. Nous obtenons ainsi la densité d'états jointe en fonction des paramètres de notre modèle, que nous estimons à $\rho = 2.9$ meV⁻¹.

2.5.2 Éléments de matrice dipolaires

Il reste à déterminer les deux moments dipolaires μ_{XX} et μ_{eh} . Leur évaluation repose sur des étapes calculatoires que nous allons présenter au cours des deux prochaines sous-sections.

Moment dipolaire μ_{XX}

Le moment dipolaire μ_{XX} peut s'écrire en fonction du moment dipolaire μ_X de l'exciton, selon [151] :

$$\mu_{XX} = \sqrt{\frac{a_{XX}}{L}} \mu_X, \quad (2.94)$$

où a_{XX} est le rayon de Bohr du biexciton.

μ_X s'exprime en fonction du taux γ de recombinaison radiative de l'exciton [51] tel que :

$$\mu_X = \frac{c}{eE_X} \sqrt{\gamma \epsilon_0 \hbar^3 L} \quad (2.95)$$

où $E_X = E_{1p}$ est l'énergie de l'exciton et L est la longueur du nanotube.

Le moment dipolaire μ_{XX} est donc directement déterminable à partir de quantités physiques connues :

$$\mu_{XX} = \frac{c}{eE_X} \sqrt{\gamma a_{XX} \epsilon_0 \hbar^3}. \quad (2.96)$$

Moment dipolaire μ_{eh}

Concernant μ_{eh} , le calcul est moins direct. Premièrement, il est important de bien définir les états impliqués dans la transition. On considère *a priori* que l'exciton est ionisé en une paire e-h non liée à travers l'absorption d'un photon qui modifie uniquement son mouvement relatif. Autrement dit, une seule sous-bande énergétique ($\mu = 1$) est considérée et la transition est de type intra-sous-bande.

L'énergie de la paire électron-trou S_{11} , l'état final de l'ionisation de l'exciton \tilde{S}_{11} , est égale à celle du biexciton. On rappelle en effet que dans le cadre d'un processus de Fano, cette transition $|X\rangle \rightarrow |eh\rangle$ doit être résonante avec la transition $|X\rangle \rightarrow |XX\rangle$. Cependant, l'énergie du biexciton est suffisamment grande pour atteindre l'énergie du continuum des paires électron-trou S_{22} . La question est donc de savoir si notre approximation à une sous-bande ($\mu = 1$) est valide, ou s'il faut considérer la transition d'un exciton \tilde{S}_{11} vers une paire libre S_{22} .

Les règles de sélections définies dans la partie 1.1.3 indiquent qu'il n'est pas possible de modifier le mouvement relatif de l'électron et du trou tout en variant l'indice quantique μ . En effet, la modification du mouvement relatif, c'est-à-dire la transition d'un exciton \tilde{S}_{11} vers une paire électron-trou S_{11} , se fait sous une excitation en polarisation parallèle avec $\Delta \mu = 0$. En revanche, la variation de l'indice μ , c'est à dire une transition d'une paire électron-trou S_{11} vers une paire électron-trou S_{22} , nécessite une excitation en polarisation perpendiculaire. Les deux transitions ne sont pas simultanément possible, sauf à envisager une transition d'ordre supérieur dans le cadre d'une excitation avec un champ possédant une composante parallèle et une composante perpendiculaire³. Cette transition d'ordre supérieur serait alors : une transition d'un exciton \tilde{S}_{11} vers un exciton \tilde{S}_{22} induite par la composante perpendiculaire du champ, suivie d'un changement du mouvement relatif de l'exciton \tilde{S}_{22} induit par la composante parallèle du champ, qui conduit à un état de paire libre S_{22} . Cependant la probabilité de ce processus d'ordre supérieur est supposée négligeable devant celle du processus d'ordre 1 que nous retenons pour le calcul de μ_{eh} .

3. Dans nos expériences, l'orientation des nanotubes est aléatoire et ce cas de figure est possible.

On souhaite donc calculer le moment dipolaire entre un état $\langle \mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h |$ à deux particules de quasi-moment \mathbf{k}_e pour l'électron et \mathbf{k}_h pour le trou, et un état $|X\rangle$ où les deux particules sont liées par un couplage coulombien.

Le premier état s'écrit $|\mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h\rangle = a_{\mathbf{k}_e}^\dagger a_{\mathbf{k}_h} |0\rangle$, où $a_{\mathbf{k}_e}^\dagger$ est l'opérateur de création d'un électron et $a_{\mathbf{k}_h}$ est l'opérateur d'annihilation correspondant.

La projection de cet état $|\mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h\rangle$ dans la base des positions donne

$$\langle \mathbf{r}_e; \mathbf{r}_h | \mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h \rangle = \phi(\mathbf{r}_h)^\dagger \phi(\mathbf{r}_e), \quad (2.97)$$

où les fonctions $\phi(\mathbf{r})$ sont les fonctions d'ondes électroniques :

$$\phi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\parallel}}{\sqrt{L}} \chi(\mathbf{r}_\perp), \quad (2.98)$$

où, par rapport à leur expression (1.25) introduite au chapitre 1, nous avons fait apparaître explicitement la dépendance de la fonction enveloppe avec les composantes du vecteur position parallèle \mathbf{r}_\parallel et perpendiculaire \mathbf{r}_\perp à l'axe du nanotube.

L'état de l'exciton projeté sur la base des positions s'écrit quant à lui :

$$\Psi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = u_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}}{\sqrt{L}} \chi_X(\mathbf{r}_{e\perp}, \mathbf{r}_{h\perp}) \frac{e^{-\frac{|\rho|}{2a_X}}}{\sqrt{2a_X}}, \quad (2.99)$$

où, par rapport à son expression (1.40) introduite au chapitre 1, nous avons explicité l'expression de la fonction $\phi_{\alpha,m,l}(\boldsymbol{\rho}) = \frac{e^{-\frac{|\rho|}{2a_X}}}{\sqrt{2a_X}}$. Ici, $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel}$ rend compte du mouvement relatif du type hydrogénoïque entre l'électron et le trou dans l'état 1s.

Venons-en au calcul de μ_{eh} . Si le photon est absorbé par l'électron, alors $\mu = e\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{r}_e = er_{e\parallel}$, où $\boldsymbol{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation du photon parallèle à l'axe du nanotube. Si le photon est absorbé par le trou, alors $\mu = -er_{h\parallel}$. En sommant ces deux possibilités nous obtenons $\mu/e = r_{e\parallel} - r_{h\parallel}$.

Nous sommes donc intéressés par l'élément de matrice de $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel}$ qui s'exprime par

$$\mu_{eh} = \left| \langle \mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h | \mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel} | X \rangle \right| = \left| \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \phi(\mathbf{r}_h)^\dagger \phi(\mathbf{r}_e) [\mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel}] \Psi_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \right| \quad (2.100)$$

Les fonctions d'onde périodiques $u(\mathbf{r})$ oscillent rapidement comparées aux fonctions enveloppes et il est possible de séparer l'intégrale (2.100) en la somme d'intégrales [152] :

$$\begin{aligned} \mu_{eh} = & \left| \langle u_e u_h | u_X \rangle \cdot \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \mathcal{F}_h(\mathbf{r}_h) \mathcal{F}_e(\mathbf{r}_e)^\dagger [\mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel}] \mathcal{F}_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \right. \\ & \left. + \langle \mathcal{F}_e \mathcal{F}_h | \mathcal{F}_X \rangle \cdot \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h u(\mathbf{r}_h) u(\mathbf{r}_e) [\mathbf{r}_{e\parallel} - \mathbf{r}_{h\parallel}] u_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \right| \end{aligned} \quad (2.101)$$

où les fonctions enveloppes électroniques sont définie par (1.26) et

$$\mathcal{F}_X(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}}{\sqrt{L}} \chi_X(\mathbf{r}_{e\perp}, \mathbf{r}_{h\perp}) \frac{e^{-\frac{|\rho|}{2a_X}}}{\sqrt{2a_X}} \quad (2.102)$$

est celle de l'exciton.

Le second terme de (2.101) correspond à une transition inter-bande, elle est nul dans notre cas. La condition de transition intra-bande, et donc à *a fortiori* de transition intra-sous-bande, est $\langle u_e u_h | u_X \rangle = 1$.

Puisque les fonctions de confinement ne sont pas modifiées lors d'une transition intra-sous-bande, le produit scalaire $\langle \chi_h \chi_e | \chi_X \rangle$ vaut l'unité et l'expression (2.101) prend donc la forme :

$$\mu_{eh} = \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \frac{e^{-i\mathbf{k}_h \mathbf{r}_h}}{\sqrt{L}} \frac{e^{-i\mathbf{k}_e \mathbf{r}_e}}{\sqrt{L}} (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \frac{e^{i\mathbf{K} \frac{\mathbf{r}_e + \mathbf{r}_h}{2}}}{\sqrt{L}} e^{-\frac{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}{2a_X}}. \quad (2.103)$$

On en vient à écrire $\mu_{eh} = \left| \langle \mathbf{k}_e; \mathbf{k}_h | \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h | X \rangle \right|$ sous la forme :

$$\mu_{eh} = \left| \int_{-L/2}^{+L/2} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h \frac{e^{-i\mathbf{k}_h \mathbf{r}_h}}{\sqrt{L}} \frac{e^{-i\mathbf{k}_e \mathbf{r}_e}}{\sqrt{L}} (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \frac{e^{i\mathbf{K} \frac{\mathbf{r}_e + \mathbf{r}_h}{2}}}{\sqrt{L}} e^{-\frac{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}{2a_X}} \right|, \quad (2.104)$$

$$= \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{\rho} d\mathbf{R} \frac{e^{-i\mathbf{k}_h \left(\mathbf{R} - \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}\right)}}{\sqrt{L}} \frac{e^{-i\mathbf{k}_e \left(\mathbf{R} + \frac{\boldsymbol{\rho}}{2}\right)}}{\sqrt{L}} \boldsymbol{\rho} \frac{e^{i\mathbf{K} \mathbf{R}}}{\sqrt{L}} e^{-\frac{|\boldsymbol{\rho}|}{2a_X}} \right| \quad (2.105)$$

où le changement de variable liant $(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R})$ à $(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$, dont le module du déterminant de la matrice jacobienne vaut l'unité, a été appliqué. Les bornes des intégrales ont été déplacées à l'infini dans la mesure où le produit $\mathbf{k}L$ est très grand devant 1. En effet, à l'énergie $E_{\text{pompe}} + E_{\text{sonde}}$ de la paire e-h ionisée, \mathbf{k}_e et \mathbf{k}_h sont de l'ordre de 1 nm^{-1} alors que la taille moyenne d'un nanotube est de 500 nm .

L'intégrale sur \mathbf{R} impose la conservation de la quasi-quantité de mouvement $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, et nous calculons finalement

$$\mu_{eh} = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{\rho} \frac{e^{-i\mathbf{k}_e \boldsymbol{\rho}}}{\sqrt{L}} \boldsymbol{\rho} \frac{e^{-\frac{|\boldsymbol{\rho}|}{2a_X}}}{\sqrt{2a_X}} \right|, \quad (2.106)$$

$$= \sqrt{\frac{a_X}{L}} a_X J(\alpha) \quad (2.107)$$

où

$$J(\alpha) = 2\sqrt{2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-i\alpha u} u e^{-|u|} \right|, \quad (2.108)$$

avec $\alpha = 2k_e a_X$.

Finalement, le rapport $\frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}$ apparaissant dans l'expression de q s'écrit :

$$\frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}} = \frac{\mu_X}{a_X} \sqrt{\frac{a_{XX}}{a_X}} J(\alpha)^{-1}. \quad (2.109)$$

Nous avons estimé $\mu_X \sim 8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ et $\mu_{XX} \sim 8 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ à travers le temps de vie γ^{-1} de l'exciton, qui est de l'ordre de 1 ns [67, 153]. Nous considérons que

le rapport entre le rayon de Bohr du biexciton et de l'exciton est de l'ordre de 1 [8]. Ainsi, en estimant $J(\alpha)$ pour un électron du continuum d'énergie cinétique de 575 meV, avec un rayon de Bohr $a_X = 5\text{nm}$ [5], l'expression (2.109) donne pour un nanotube de 500 nm de long une valeur du rapport $\frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}$ environ égale à 20.

2.5.3 Taux d'annihilation du biexciton

Pour calculer γ_B , nous avons maintenant tous les paramètres à notre disposition. Nous rappelons leur valeur :

- $\mu_X \sim 8 \cdot 10^{-10} m$.
- $\mu_{XX} \sim 8 \cdot 10^{-11} m$.
- $\rho \sim 3 \text{ meV}^{-1}$.
- $\frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}} \sim 20$.
- $\pi V_E^2 \in [0.2 ; 4.8] \text{ meV}$.
- $\hbar\eta \in [0 ; 4.6] \text{ meV}$.
- $q \in [3.5 ; 8]$.

Le taux d'annihilation du biexciton γ_B dépend de la longueur L du nanotube et il dépend donc de l'échantillon. La quantité pertinente est $B = \gamma_B L$, équivalente au facteur $A = \gamma_A L$ de l'exciton. C'est donc la valeur de B que nous allons déterminer dans les deux cas limites $\eta \rightarrow 0$ et $\eta \rightarrow \eta_{\max} = 4.6 \text{ meV}/\hbar$. Nous disposons de deux méthodes pour déterminer B dans ces deux limites. La première est d'utiliser la définition du facteur de Fano :

$$B = \frac{L}{\pi \rho \hbar q} \frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}, \quad (2.110)$$

pour laquelle nous devons utiliser nos estimations de q et les valeurs calculées de $\rho(E)$ et $\frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}}$. Cette méthode a l'avantage de ne pas être soumise au poids relatif de $\hbar\eta$ et πV_E^2 dans la largeur du biexciton, puisque q est estimé dans les deux cas avec une valeur vraisemblable $q \sim 5$. On obtient ainsi :

$$B = \frac{L}{\pi \rho \hbar q} \frac{\mu_{XX}}{\mu_{eh}} = 0.3 \mu\text{m.ps}^{-1} \pm 0.1 \mu\text{m.ps}, \quad (2.111)$$

où l'incertitude donnée est issue uniquement de l'incertitude sur q .

La seconde méthode est d'utiliser la définition du couplage coulombien V_E :

$$B = \frac{L V_E}{\hbar \sqrt{\rho}}. \quad (2.112)$$

Il nous faut alors utiliser la valeur de πV_E^2 issue de la comparaison entre notre modèle et les données expérimentales, ainsi que la valeur calculée de $\sqrt{\rho(E)}$. Il est nécessaire de distinguer les deux cas limites :

Limite $\eta \rightarrow 0$

Dans la limite $\eta \rightarrow 0$, on évalue avec $\pi V_E^2 = 4.8 \text{ meV}$:

$$B = \frac{LV_E}{\hbar\sqrt{\rho}} \sim 1 \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}. \quad (2.113)$$

Limite $\eta \rightarrow \eta_{\max}$

Dans la limite $\eta \rightarrow \eta_{\max}$, on évalue avec $\pi V_E^2 = 0.2 \text{ meV}$:

$$B = \frac{LV_E}{\hbar\sqrt{\rho}} \sim 0.1 \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}. \quad (2.114)$$

2.5.4 Discussion

L'observation du biexciton par des expériences de spectroscopie pompe-sonde et la modélisation du signal non-linéaire, ont permis de déterminer l'énergie de liaison du biexciton $E_{b_{XX}} = 107 \text{ meV} \pm 1 \text{ meV}$ et d'aboutir à une description quantitative du processus de Fano. L'originalité de notre travail réside dans l'estimation du facteur de Fano $q \in [3.5; 8]$, et l'étude de la contribution de l'élargissement collisionnel dans la largeur de raie du biexciton.

Cela nous a conduit à donner la première estimation du taux d'annihilation collisionnel du biexciton, caractérisé par le paramètre B , que nous avons contraint à l'intervalle $[0.1; 1] \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}$ avec pour valeur la plus vraisemblable $B = 0.3 \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}$. C'est précisément l'ordre de grandeur de la valeur du facteur A de l'exciton, variant entre $0.24 \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}$ et $2 \text{ } \mu\text{m.ps}^{-1}$ [101, 154, 95]. Ceci indique que les effets Auger sont aussi efficaces pour une paire de deux excitons liés (biexciton) que libre. À ceci près que contrairement au cas de l'exciton, où l'état initial à deux excitons est transformé en un état final à une paire $|eh\rangle$ libre qui relaxe vers un exciton (recyclant la moitié de la population), l'effet Auger conduit à la relaxation complète de population du biexciton.

Ajoutons que la demi-largeur à mi-hauteur de la raie du biexciton, incluant les canaux de relaxation non-collisionnel, est semblable à celle de l'exciton :

$$\hbar\Gamma_{X,XX} = 5 \text{ meV} \pm 2 \text{ meV}, \quad (2.115)$$

$$\hbar\Gamma_{0,X} = 5 \text{ meV} \pm 1 \text{ meV}. \quad (2.116)$$

Ceci suggère que la dynamique globale de décohérence du biexciton est semblable à celle de l'exciton.

Un dernier élément concerne la valeur du rapport $\left| \frac{\mu_X}{\mu_{XX}} \right|^2 \sim 100$, qui suggère que la probabilité de la transition optique du biexciton vers l'exciton est inférieure de deux ordres de grandeur à la probabilité de recombinaison de l'exciton. Ajouté à la relaxation de population efficace par effet Auger, ce long temps de recombinaison du biexciton contribue à un très faible rendement radiatif η_{XX} du biexciton. Nous nous proposons de quantifier η_{XX} .

Dans le cas particulier de nos nanotubes de longueur $L \sim 500 \text{ nm}$, le temps de relaxation du biexciton par effet Auger peut être estimé à $\tau_B = \frac{L}{B} \sim 1 \text{ ps}$. Le temps de

relaxation radiative $\tau_{R,XX}$ du biexciton est, en ne considérant que le rapport des éléments de matrice, environ 100 fois plus long que celui de l'exciton, soit $\tau_{R,XX} \sim 1\mu s$. Ainsi, dans le cadre où les effets Auger dominant la recombinaison non-radiative du biexciton, le rendement radiatif η_{XX} vaut :

$$\eta_{XX} = \frac{\frac{1}{\tau_{R,XX}}}{\frac{1}{\tau_{R,XX}} + \frac{1}{\tau_B}} \approx \frac{\tau_B}{\tau_{R,XX}} \sim 10^{-6}. \quad (2.117)$$

Cette valeur est trois ordres de grandeur inférieure au rendement radiatif de l'exciton, et justifie l'absence d'observation du biexciton par voie de photoluminescence.

Chapitre 3

Antennes Plasmoniques

L'obtention d'un signal dans les expériences du chapitre précédent repose sur l'absorption des nanotubes de carbone. Cette technique de mesure optique s'affranchit ainsi du faible rendement radiatif du nanotube de carbone. En revanche, toute démarche qui se concentre sur l'émission du nanotube de carbone est confrontée au rendement radiatif de cette nanostructure. L'utilisation du nanotube de carbone en tant que nano-émetteur est ainsi compromise d'une part par son faible taux d'émission, et d'autre part par la forte dépendance de ses propriétés optiques en fonction de l'environnement. C'est pourquoi le contrôle de l'émission du nanotube de carbone est un projet à la fois ambitieux, de par le challenge expérimental lié à sa forte interaction avec l'environnement, mais également nécessaire à l'essor de cette nanostructure dans le domaine de la nano-photonique.

Notre projet consiste à tirer parti de l'interaction du nanotube avec son environnement, en contrôlant ce dernier de sorte à exalter l'émission du nanotube. Le contrôle de l'environnement et de l'émission du nanotube est réalisé par le biais de cavités plasmoniques nano-structurées. Ces cavités, en plus de contrôler l'interaction lumière-émetteur, jouent le rôle d'antennes optiques en modifiant le diagramme d'émission de l'émetteur.

Ce chapitre est composé de deux parties principales. La première consiste en l'introduction des antennes plasmoniques. Nous présenterons quelques cas de la littérature pour introduire le concept général (*cf.* section 3.1), puis nous discuterons de leurs propriétés et des mécanismes mis en jeu dans le couplage émetteur-antenne. Cette discussion est divisée en trois sections, dont la première présente la physique des ondes électromagnétiques de surface qui régit les propriétés électromagnétiques de l'antenne (*cf.* section 3.2). La section 3.3 se concentre sur l'effet du confinement de ces ondes de surface par la dimension finie de l'antenne. La section 3.4 s'intéresse quant à elle à l'effet de l'antenne sur l'émission spontanée de l'émetteur dans le contexte des cavités plasmoniques.

La seconde partie principale de ce chapitre concerne le système formé par un nanotube couplé à une antenne plasmonique. L'état de l'art de ce système est présenté (*cf.* section 3.5), avant de décrire les expériences réalisées au cours de cette thèse. La description de ces expériences se déroule également en trois sections. La première présente l'expérience de spectroscopie en champ sombre que nous avons développée

dans le but de caractériser les antennes plasmoniques (*cf.* section 3.6). La section 3.7 décrit l'expérience de micro-photoluminescence que nous avons élaborée, et la caractérisation de la photoluminescence des échantillons de nanotubes à l'échelle du nanotube unique. La troisième et dernière section de ce chapitre expose les résultats préliminaires obtenus sur des échantillons dans lesquels sont associés des nanotubes et des antennes (*cf.* section 3.8).

3.1 Introduction aux antennes plasmoniques

Dans le but d'introduire les antennes plasmoniques et leurs principales propriétés, nous souhaitons présenter une sélection non exhaustive d'observations expérimentales et de prévisions théoriques rapportées dans la littérature.

Une antenne plasmonique est une nanostructure métallique possédant des résonances électromagnétiques qui produisent, sous excitation laser, de forts champs électriques à proximité de l'antenne, auxquels peuvent être efficacement couplés des émetteurs.

La première étude à s'intéresser à l'effet du couplage de nanocristaux CdSe à un film métallique rugueux, a montré que de profonds changements dans la fluorescence de ces émetteurs [155] sont induit par leur interaction avec le film métallique. La rugosité du film métallique joue ici le rôle de nanostructures métalliques dont la géométrie n'est pas contrôlée. En plus d'une réduction du clignotement des nanocristaux, une augmentation d'un facteur 5 de l'intensité de leur fluorescence et une réduction d'un facteur 3 de leur temps de relaxation ont été rapportées. Ces effets sont typiquement ceux que nous souhaiterions observer sur des nanotubes de carbone et proviennent de la physique des antennes plasmoniques.

Pour illustrer la nécessité d'une proximité entre l'émetteur et l'antenne pour observer une modification de l'émission de l'émetteur, nous présentons les travaux de Kühn *et al.* [156]. Ils ont étudié la fluorescence de molécules uniques à proximité d'une antenne plasmonique sphérique de 100 nm de diamètre. Une partie de leurs résultats est exposée sur la Fig. 3.1. Il y est montré la dépendance de l'exaltation de la fluorescence (le rapport entre l'intensité de la fluorescence avec et sans antenne) et du temps de relaxation de ces molécules, en fonction de la distance z entre la molécule et l'antenne. À mesure que la distance z est diminuée, l'intensité de la fluorescence augmente, jusqu'à atteindre 13 fois sa valeur de référence (sans antenne) pour une distance $z = 10$ nm. Cette exaltation de la fluorescence est accompagnée d'une diminution du temps de relaxation d'un facteur 22. On observe une forte corrélation entre les variations de ces deux quantités. Il apparaît ainsi que l'exaltation de la fluorescence de la molécule est due à une accélération de la dynamique de recombinaison radiative de ses porteurs de charge. Une certaine proximité entre la molécule et l'antenne est nécessaire au couplage puisque la distance z à partir de laquelle les propriétés de la molécule sont modifiées est de 150 nm.

Pour que le couplage soit efficace, en plus d'une proximité entre l'émetteur et l'antenne, il est également nécessaire que ces deux systèmes soient énergétiquement

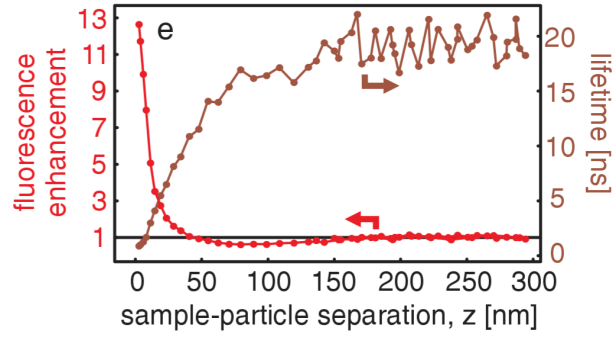


FIGURE 3.1 – Dépendance de l'exaltation de la fluorescence et du temps de vie de molécules uniques en fonction de leur distance à l'antenne. Les flèches coudées indiquent l'échelle liée à chaque ensemble de données. D'après [156]

résonnants. C'est-à-dire que l'énergie de la résonance électromagnétique de l'antenne soit égale à l'énergie d'émission de l'émetteur.

La nature du métal formant l'antenne influe fortement sur l'énergie de ses résonances. La Fig. 3.2 montre les spectres d'extinctions calculés de nano-antennes sphériques dont le diamètre est 40 nm, pour différents métaux : l'or, l'argent et l'aluminium. Les pics dans ces spectres d'extinction caractérisent les résonances des antennes.

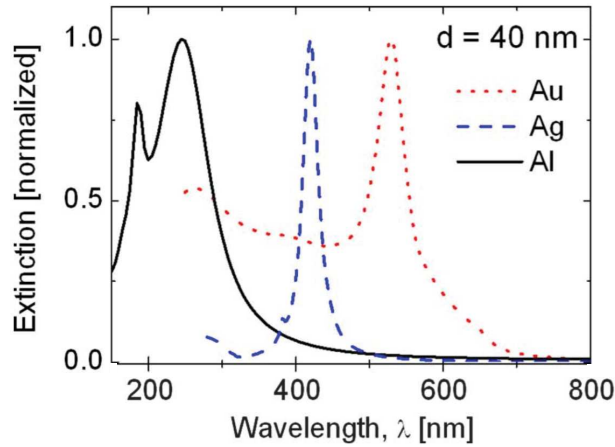


FIGURE 3.2 – Spectres d'extinctions calculés de nano-sphère de diamètre 40 nm en or, argent et aluminium. D'après [157].

On observe que les positions spectrales des résonances des antennes, pourtant de géométrie identique, varient en fonction du métal. En particulier, la résonance la moins énergétique de chacune de ces antennes est à une longueur d'onde de :

- 240 nm pour l'aluminium,
- 420 nm pour l'argent,
- 525 nm pour l'or.

Ces longueurs d'onde sont très courtes par rapport au domaine des télécommunications par fibre optique, dans lequel nous souhaitons travailler. Pour atteindre des résonances à des longueurs d'onde plus grandes, une autre possibilité que celle de changer la nature du métal, est de modifier la forme et la taille des antennes. La

Fig. 3.3 illustre la dépendance énergétique des résonances en fonction de la géométrie de différentes antennes en or. La résonance de ces antennes est à la longueur

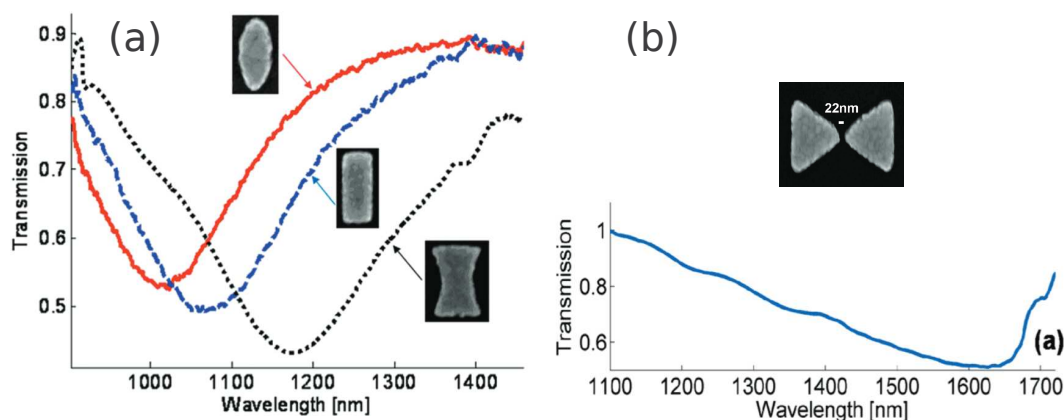


FIGURE 3.3 – Spectres de transmission d’antennes plasmoniques en or de formes et de tailles différentes. Les différentes antennes associées à un ensemble de données sont illustrées sur la figure. (a) Trois antennes d’épaisseur 60 nm, de largeur moyenne centrale 100 nm et de hauteur 250 nm, dont la géométrie concave ou convexe modifie la position spectrale de la résonance, d’après [158]. (b) Antenne *bowtie*, d’après [159].

d’onde :

- 1020 nm pour l’antenne ovale,
- 1075 nm pour l’antenne cylindrique,
- 1180 nm pour l’antenne à face concave.
- 1620 nm pour le dimère triangulaire en forme de nœud papillon appelé *bowtie*.

Alors que la géométrie sphérique place la résonance dans le domaine visible (Fig. 3.2), une géométrie allongée et concave déplace cette résonance vers les hautes longueurs d’onde. Il est ainsi possible d’ajuster l’énergie des résonances des antennes plasmoniques en modifiant leur géométrie. Cependant un grand rapport d’aspect conduit à des contraintes sur notamment la polarisation du champ électrique couplé à ces antennes.

La Fig.3.3(b) illustre un moyen différent d’accéder aux longueurs d’onde du proche infra-rouge, celui de coupler des antennes entre elles. Le résultat de ce couplage est le décalage spectral de la résonance du système par rapport à la résonance des antennes isolées. Le couplage résulte également en l’augmentation considérable de l’intensité du champ électrique dans l’espace séparant les deux triangles.

Les zones à proximité de l’antenne, susceptibles de concentrer de fort champs électriques, peuvent être visualisées par une technique d’imagerie en champ proche. Cette technique est baptisée SNOM pour *Scanning Near-field Optical Microscopy* en anglais. La Fig. 3.4(b) illustre le type d’image obtenue par cette technique pour un complexe d’antennes formé de deux antennes *bowtie* croisées, dont la topographie est présentée sur la Fig. 3.4(a). Le champ électrique visualisé est celui associé à la seconde résonance de l’antenne, qui est sélectionnée par l’énergie du laser excitateur dont la longueur d’onde est $10.5 \mu\text{m}$. La Fig. 3.4(c) montre en trait plein l’intensité

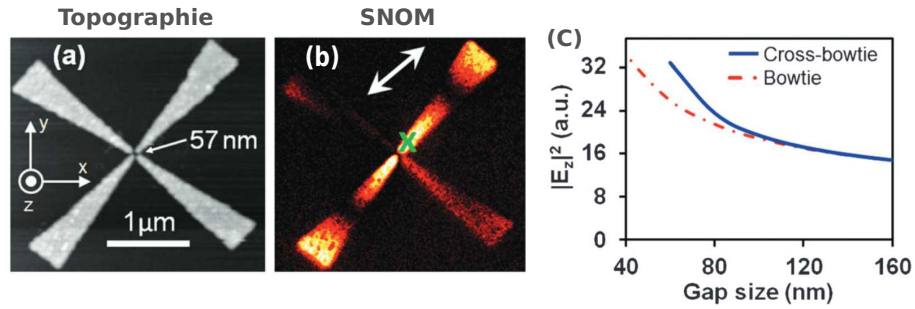


FIGURE 3.4 – (a) Topographie de deux antennes *bowtie* croisées. (b) Image en champ proche de l’amplitude du champ électrique de la seconde résonance de l’antenne. (c) Intensité calculée du champ électrique de la seconde résonance de l’antenne croisée (trait plein) et d’une antenne *bowtie* (trait pointillé-tiré), en fonction de l’espace séparant les triangles, d’après [160].

calculée du champ électrique au point repéré par la croix sur la Fig. 3.4(b). On observe à travers l’allure de la courbe pleine que l’intensité de ce champ augmente à mesure que l’espace central est réduit. Une comparaison est effectuée avec le cas d’une unique antenne *bowtie*, en trait alternant pointillés et tirets sur la Fig. 3.4(c). Il apparaît que pour des espaces séparateurs inférieurs à 120 nm, le champ électrique confiné par le complexe d’antenne est plus important que celui confiné par l’antenne *bowtie* isolée. Il est donc possible d’augmenter l’intensité du champ électrique associé aux résonances de l’antenne en modifiant la géométrie de l’antenne composite. L’intensité du couplage émetteur-antenne peut ainsi être contrôlée.

Remarquons que la réponse de cette antenne est sensible à la polarisation du champ exciteur. La double flèche blanche sur la Fig. 3.4(b) représente l’orientation de la polarisation du champ exciteur. On distingue nettement mieux le bras de l’antenne parallèle à cette polarisation. Ceci suggère que cette antenne possède un diagramme d’émission dépendant de la polarisation. Nous verrons que la géométrie des antennes influe fortement sur leur diagramme d’émission. La directivité des antennes est une propriété intéressante puisqu’elle permet de rediriger le signal d’un émetteur, dont l’émission est à la base dirigée selon des orientations très diverses.

L’augmentation de la fluorescence d’un émetteur par son couplage à une antenne plasmonique a ouvert un axe très prometteur dans le domaine de la nano-photonique. D’autant plus que les types d’émetteurs pouvant être couplés aux antennes plasmoniques sont très variés. On peut nommer, par exemple, des molécules [161], des puits quantiques [162], des nanofils [163], des nanotubes [164, 165] ou encore des boîtes quantiques [155]. Nous avons également vu à travers quelques exemples que le type (géométrie et métal) des antennes plasmoniques est également très varié.

Nous allons orienter les prochaines parties de cette thèse vers le domaine de la plasmonique, pour décrire les modes électromagnétiques sous-jacents aux résonances des antennes. Nous introduirons également la notion de champ proche, ainsi que les mécanismes de couplage entre les modes évanescents et les modes propagatifs. Nous serons alors en mesure de discuter des propriétés des antennes comme par exemple leur directivité ou les contraintes conditionnant un couplage efficace avec

des émetteurs.

3.2 Ondes de surface et plasmon polariton de surface (SPP)

Le champ proche d'un objet est constitué en partie d'ondes électromagnétiques évanescentes, confinées à l'interface entre cet objet et son environnement. Le cas particulier des objets métalliques est décrit dans le cadre de la plasmonique. Les modes électromagnétiques évanescents sont appelés « modes de surface » à cause de leur décroissance exponentielle des deux cotés de l'interface métallique. Ce confinement dans l'axe perpendiculaire à l'interface est accompagné d'un confinement latéral dans le cas des antennes plasmoniques sub-micrométriques. Sur ces objets, le confinement latéral est spécifique à la géométrie de l'antenne, qui forme une cavité plasmonique, et résulte en l'apparition des modes propres de l'antenne. Avant de présenter le comportement des modes confinés latéralement, nous souhaitons introduire la physique des ondes électromagnétiques de surface dans un cas plus simple. Celui d'une interface plane infinie.

La physique des ondes électromagnétiques de surface est très riche et une importante littérature existe sur ces sujets [166, 167, 168, 169]. Nous souhaitons dans cette partie simplement présenter les propriétés de ces modes de surface, dans l'optique de discuter l'intérêt et la physique des antennes plasmoniques.

3.2.1 Relation de dispersion

On considère une interface entre un milieu 1 et un milieu 2 de constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 respectivement.

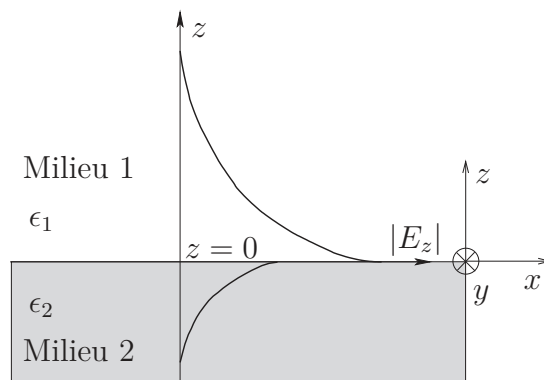


FIGURE 3.5 – Interface entre deux milieux supportant une onde de surface et représentation de la décroissance exponentielle de l'amplitude de $|E_z|$ selon la direction z dans le cas $|\text{Re}[\epsilon_1]| < |\text{Re}[\epsilon_2]|$, où $\text{Re}[\epsilon_i]$ est la partie réelle de ϵ_i , $i = 1, 2$.

On s'intéresse aux solutions des équations de Maxwell, appelées « onde de surface », pour lesquelles le champ électrique décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne

3.2. ONDES DE SURFACE ET PLASMON POLARITON DE SURFACE (SPP)

de l'interface. Les ondes de surface se propageant selon la direction x (voir Fig. 3.5), considérées comme indépendantes de y et confinées à cette interface repérée par la coordonnée $z = 0$, peuvent s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^0 e^{ik_x x + i\gamma_1 z} = \mathbf{E}_1^0 e^{ik_x x} e^{-|\gamma_1|z} \quad \text{pour } z > 0, \quad (3.1)$$

$$\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2^0 e^{ik_x x - i\gamma_2 z} = \mathbf{E}_2^0 e^{ik_x x} e^{|\gamma_2|z} \quad \text{pour } z < 0, \quad (3.2)$$

où

$$\mathbf{E}_1^0 = (E_{x,1}^0, 0, E_{z,1}^0), \quad (3.3)$$

$$\mathbf{E}_2^0 = (E_{x,2}^0, 0, E_{z,2}^0), \quad (3.4)$$

Les deux composantes γ_1 et γ_2 de $\mathbf{k} = (k_x, 0, \gamma)$ sont imaginaires. Il en résulte que l'amplitude du champ électrique décroît exponentiellement en $e^{-|\gamma_1|z}$ pour $z > 0$ et en $e^{|\gamma_2|z}$ pour $z < 0$.

Ces ondes de surface vérifient l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \mathbf{E} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \mathbf{E} = 0, \quad (3.5)$$

Les composantes du champ magnétique associé sont déterminables par les équations de Maxwell-Ampère et Maxwell-Faraday.

L'équation de propagation (3.5) et les conditions de continuité à l'interface pour les champs polarisés transverses magnétiques (TM) \mathbf{E}_1^0 et \mathbf{E}_2^0 imposent le couple d'équations :

$$\gamma_j^2 = \epsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2, \quad \text{où } j = 1, 2, \quad (3.6)$$

$$\frac{\epsilon_1}{\gamma_1} = \frac{\epsilon_2}{\gamma_2}. \quad (3.7)$$

Les champs polarisés transverses électriques (TE) ne sont pas considérés car une onde de surface ne peut exister que pour une onde TM. Ceci dans le cadre de milieux non magnétiques, comme cela est généralement le cas en optique (hors méta-matériaux). En effet les champs TE ne peuvent satisfaire les conditions de continuité autrement qu'en ayant une amplitude nulle.

Notons que bien que ces ondes soient transverses, la condition :

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (3.8)$$

n'impose pas l'orthogonalité de \mathbf{E} et \mathbf{k} puisque $\mathbf{k} = (k_x, 0, \gamma)$ est complexe. L'orientation du champ électrique de ces ondes de surface varie de façon elliptique dans le plan (x, z) comme le montre la Fig. 3.6.

La combinaison des équations (3.6) et (3.7) donne la relation de dispersion des ondes de surface :

$$k_x^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}. \quad (3.9)$$

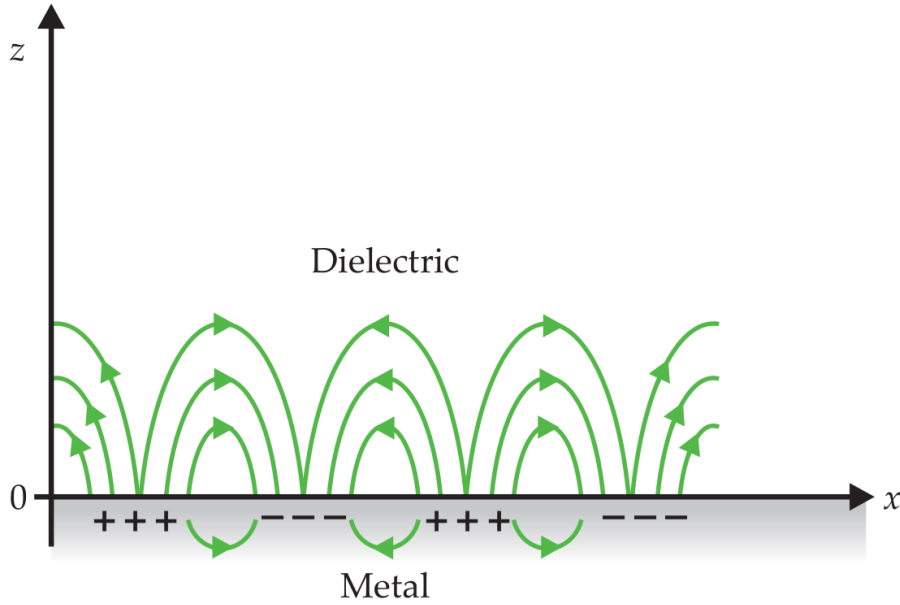


FIGURE 3.6 – Représentation du champ électrique d'une onde de surface. D'après [170]

Considérons que le milieu 1 est un diélectrique et que les constantes diélectriques des deux milieux sont réelles, c'est-à-dire que ces milieux ne dissipent pas l'énergie des ondes de surface lors de leur propagation. Pour que les champs soient confinés à la surface il est nécessaire que $\gamma_i^2 < 0$, soit :

$$k_x > \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}. \quad (3.10)$$

Selon (3.9), cela est possible si :

$$\epsilon_2 < -\epsilon_1. \quad (3.11)$$

Cette dernière condition est vérifiée en considérant une interface diélectrique/métal. Nous considérerons dorénavant le cas d'une interface entre un diélectrique de constante diélectrique $\epsilon_1 \equiv \epsilon_d$ et un métal réel, tel que l'or ou l'argent. La constante diélectrique du métal s'écrit $\epsilon_2 \equiv \epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$, où la partie imaginaire ϵ''_m est associée aux pertes dans le métal.

La « constante » diélectrique est une fonction de la fréquence du rayonnement qui parcourt le milieu. Lorsqu'on traite d'une interface entre un métal et un diélectrique tel que l'air ou le verre, les variations des constantes diélectriques du métal (ϵ_m) et du diélectrique (ϵ_d), en fonction de la fréquence du rayonnement, sont très différentes. En particulier, dans le domaine visible et proche infra-rouge, ϵ_m varie fortement. Elle doit être considérée comme une fonction $\epsilon_m(\omega)$ de la fréquence du rayonnement, tandis que ϵ_d peut être considéré comme une constante. Les propriétés des ondes de surface qui dépendent de $\epsilon_m(\omega)$ subissent cette dépendance en fréquence. En particulier, une résonance apparaît dans la relation de dispersion (3.9) à la fréquence ω_{spp} définie par :

$$\epsilon_m(\omega_{\text{spp}}) = -\epsilon_d, \quad (3.12)$$

3.2. ONDES DE SURFACE ET PLASMON POLARITON DE SURFACE (SPP)

et pour laquelle

$$\text{Re}[k_x] \rightarrow \infty. \quad (3.13)$$

où

$$\text{Re}[k_x] \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon'_m}{\epsilon_d + \epsilon'_m}} \quad (3.14)$$

représente la partie réelle de k_x dans le cas où $\epsilon''_m \ll \epsilon'_m$.

La résonance à la fréquence ω_{spp} de ces ondes de surface porte le nom de résonance plasmon polariton de surface (SPP pour *surface plasmon polariton* en anglais). Le terme polariton provient du fait que les ondes électromagnétiques (des photons) confinées à une interface diélectrique/métal entraînent le déplacement de charges à la surface du métal (des électrons).

Afin de mettre en lumière le comportement de la relation de dispersion (3.9) autour de cette résonance SPP, il faut introduire un modèle pour la constante diélectrique du métal. Nous considérons le modèle de Drude-Lorentz qui décrit avec une bonne approximation les propriétés optiques des métaux dans le visible et le proche infra-rouge. Il contient les contributions du plasma d'électrons libres et les transitions inter-bandes provoquées par l'absorption de photons du domaine visible. Nous présentons le cas d'une seule transition inter-bande :

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3.15)$$

où $\omega_p = \sqrt{ne/m_e\epsilon_0}$ est la fréquence plasmon associée aux oscillations des électrons, avec n la densité globale des électrons, et m_e la masse de l'électron. Γ est un terme d'amortissement et ω_0 est la fréquence propre de la transition inter-bande.

La relation de dispersion des ondes de surface évoluant sur une interface air-or, dont la constante diélectrique de l'or est modélisée par (3.15), est représentée sur la Fig. 3.7. Notons que cette figure présente également le cas du modèle de Drude-Sommerfeld pour ϵ_m , que nous ne discutons pas car il décrit mal les propriétés optiques des métaux dans le visible. Nous sommes intéressés par le résultat du modèle de Drude-Lorentz qui est représenté par les courbes épaisses. Nous nous intéressons également à l'asymptote horizontale de plus basse énergie qui correspond à la branche SPP du modèle de Drude-Lorentz :

$$\epsilon'_m(\omega_{\text{spp}}) = -\epsilon_d. \quad (3.16)$$

Enfin, nous portons également notre attention à la branche photonique dont la relation de dispersion est :

$$\omega = \text{Re}[k_x]c/\sqrt{\epsilon_d}. \quad (3.17)$$

Les ondes électromagnétiques de surface sont le résultat d'un couplage fort entre photons et électrons. On observe dans la courbe de dispersion de la Fig. 3.7 l'anticroisement caractéristique du couplage fort entre la branche photonique et la branche

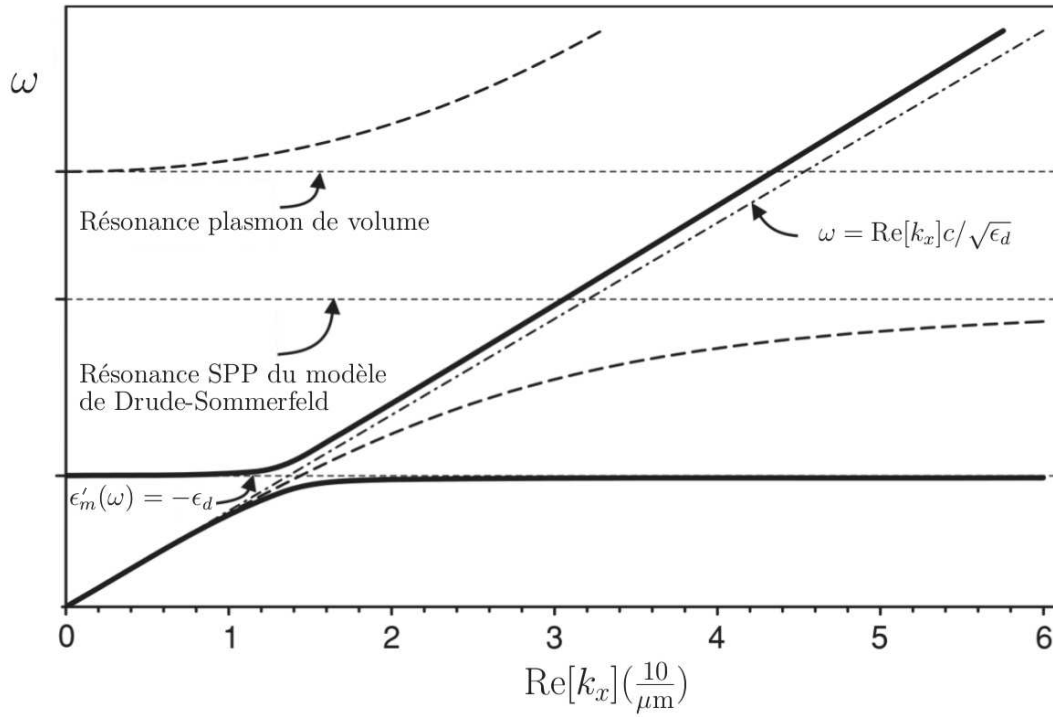


FIGURE 3.7 – Relation de dispersion des ondes de surfaces évoluant sur une interface air/or. La ligne solide est obtenue à partir du modèle de Drude-Lorentz tandis que la ligne tiretée est le résultat du modèle de Drude-Sommerfeld. La ligne alternant pointillés et tirets représente la relation de dispersion des modes propagatifs dans l'air où $\epsilon_d = 1$. Nous avons modifié les indications de la nature des asymptotes sur cette figure extraite de [171].

SPP, qui résulte en l'apparition de deux branches polaritoniques. La branche polaritonique supérieure correspond aux modes de Brewster qui ne sont pas des ondes de surface. La branche polaritonique inférieure décrit les ondes de surface qui sont au centre de notre intérêt.

En concentrant notre attention sur cette branche inférieure, on distingue deux régimes asymptotiques :

- le régime des petits $\text{Re}[k_x]$ où

$$\text{Re}[k_x] \rightarrow \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d} \quad \text{avec} \quad \frac{\epsilon_d}{\epsilon'_m(\omega)} \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \frac{\omega}{\omega_{spp}} \ll 1 \quad (3.18)$$

pour lequel la courbe de dispersion des ondes de surface est proche du cône de lumière $\omega = \text{Re}[k_x]c/\sqrt{\epsilon_d}$,

- le régime des grands $\text{Re}[k_x]$ où

$$\text{Re}[k_x] \rightarrow \infty \quad \text{avec} \quad \epsilon'_m(\omega) \rightarrow -\epsilon_d \quad \text{et} \quad \frac{\omega}{\omega_{spp}} \sim 1 \quad (3.19)$$

dans lequel la fréquence des modes de surfaces est très proche de la fréquence de plasmon polariton de surface.

Pour voir apparaître certaines différences de comportement entre ces deux régimes, nous allons introduire dans la partie suivante des longueurs caractéristiques associées

aux ondes de surface. Nous discuterons de ces longueurs du point de vue des antennes plasmoniques.

3.2.2 Longueurs caractéristiques

Nous souhaitons définir les longueurs caractéristiques des ondes de surface avant de discuter leurs valeurs pour une interface or/air pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Simplifions le contexte en considérant un métal parfait (*i.e.* $\epsilon_m'' = 0$). L'extension spatiale du champ dans le diélectrique et le milieu métallique est caractérisée par les longueurs L_{z_j} d'atténuation ou de pénétration, définies par :

$$\frac{1}{L_{z_j}} = \text{Im}[\gamma_j], \quad \text{où } j = d \text{ (diélectrique) ou } m \text{ (métal)}. \quad (3.20)$$

La grandeur L_{z_d} dépend de la nature des milieux et est sensible aux variations de longueurs d'onde λ_0 du rayonnement du champ lointain excitant l'onde de surface. En revanche, la grandeur L_{z_m} ne varie que très peu avec λ_0 et est au premier ordre déterminée par la profondeur de peau du métal :

$$L_{z_m} \sim \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}. \quad (3.21)$$

Nous pouvons également définir la longueur d'onde de l'onde de surface par :

$$\lambda = \frac{2\pi}{\text{Re}[k_x]} \quad (3.22)$$

Dans le cas d'un métal réel, la partie imaginaire de ϵ_m introduit une longueur d'atténuation de l'onde de surface le long de l'interface diélectrique-métal. Cette longueur de propagation peut être définie par :

$$\frac{1}{L_x} = \text{Im}[k_x], \quad (3.23)$$

tel que

$$E_x \propto e^{i\Re[k_x]x} e^{-\frac{|x|}{L_x}}. \quad (3.24)$$

Étudions de façon quantitative les propriétés spatiales d'une onde de surface évoluant sur une interface air/or et excitée par un rayonnement dans la gamme spectrale des télécommunications par fibre optique. Pour le moment nous ne nous préoccupons pas du couplage entre le rayonnement et les modes de surface, qui sera discuté dans la sous-section suivante. Prenons l'exemple¹ d'un rayonnement de vecteur d'onde $k_0 = 4.1 \cdot 10^6 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ dans le vide, soit une longueur d'onde $\lambda_0 = 1.55 \text{ } \mu\text{m}$. Ce rayonnement excite des ondes de surface dont le vecteur d'onde k_x , donné par la relation (3.9), est $k_x \sim 0.41 \cdot 10^7 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ pour une interface air/or où l'indice de réfraction de

1. Les nanotubes de carbone de diamètre 1.1 nm ont une résonance excitonique à l'énergie 0.8 eV, soit une longueur d'onde $\lambda_0 = 1.55 \text{ } \mu\text{m}$

l'air est $n_{air} = \sqrt{\epsilon_d} = 1$ et l'indice de réfraction de l'or est $n_{or} = \sqrt{\epsilon_m} = 0.55 + 11.5i$.

La relation de dispersion des ondes de surface représentée sur la Fig. 3.7 est encore proche de la branche $k = \omega/c$ pour $k_x \sim 0.41 \cdot 10^7$ m puisque :

$$\sqrt{\frac{\epsilon_{or}\epsilon_{air}}{\epsilon_{or} + \epsilon_{air}}} \sim 1 \quad \text{et donc} \quad k_x \approx \omega/c \quad \text{et} \quad \lambda \approx \lambda_0. \quad (3.25)$$

Cette onde de surface appartient au régime des petits $\text{Re}[k_x]$ et ses extensions spatiales sont :

$$L_x = 333 \mu\text{m}, \quad L_{z_{air}} = 1.42 \mu\text{m}, \quad L_{z_{or}} = 10 \text{ nm}, \quad (3.26)$$

où les valeurs des constantes diélectriques sont extraites de la référence [172]. À titre de comparaison, à une longueur d'onde λ_0 de 600 nm on a :

$$L_x = 4 \mu\text{m}, \quad L_{z_{air}} = 131 \text{ nm}, \quad L_{z_{or}} = 15 \text{ nm}. \quad (3.27)$$

On observe ici que la longueur de propagation est réduite de $333 \mu\text{m}$ à seulement $4 \mu\text{m}$ lorsque la longueur d'onde est réduite de $1.55 \mu\text{m}$ à 600 nm. L'extension de l'onde dans l'air varie quant à elle d'un ordre de grandeur entre $1.55 \mu\text{m}$ et 600 nm tandis que son extension dans le métal varie peu. Ceci indique que l'augmentation de $L_{z_{or}}$, et dans un cas plus général L_{z_m} , a encore un faible effet² sur la longueur de propagation. La réduction de L_x lors du passage du domaine proche infra-rouge au domaine visible est dominée par l'augmentation des pertes ohmiques de la gamme spectrale du visible.

L'onde de surface excitée à 600 nm appartient encore au régime des petits $\text{Re}[k_x]$ puisque ce n'est qu'aux λ_0 inférieures à 400 nm que les ondes de surface de l'interface air/or possèdent une pulsation proche de ω_{spp} . Pourtant on observe déjà une réduction drastique de 2 ordres de grandeur de la longueur de propagation de cette onde. Nous voyons ici apparaître l'avantage d'utiliser des antennes plasmoniques dans le domaine des télécommunications où les pertes ohmiques sont faibles par rapport au domaine visible. Il sera possible de réaliser des cavités plasmoniques dont les pertes ohmiques sont plus faibles dans le proche infra-rouge que dans le visible.

Par ailleurs, la longueur de pénétration dans le diélectrique (air) est beaucoup plus grande à $1.55 \mu\text{m}$. Ainsi, il sera ainsi plus facile de coupler un émetteur efficacement à un mode plasmonique à cette longueur d'onde que dans le visible.

3.2.3 Couplage entre champ proche et champ lointain pour une interface étendue

Les ondes de surface sont confinées à l'interface diélectrique/métal. Nous avons vu que ce confinement peut être caractérisé par la condition (3.10) :

$$k_x > \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}, \quad (3.28)$$

2. Plus L_{z_m} est grand, plus le nombre d'électrons associées à l'onde de surface est grand et les interactions déphasantes des électrons réduisent alors davantage la longueur de propagation de l'onde de surface [173].

qui distingue les modes de surface des modes propagatifs dans le diélectrique. Cette caractéristique pose un problème en ce qui concerne l'émission de l'antenne. Pour que l'antenne rayonne, il est nécessaire que les ondes de surface du champ proche soient converties efficacement en modes propagatifs. D'une façon très générale, la diffusion d'une onde de surface sur des défauts topologiques de l'interface diélectrique-métal permet cette conversion [174]. Dans le cadre de la réalisation d'antennes plasmoniques, il est possible de faire une ingénierie de la surface de métal pour obtenir un excellent couplage entre les modes de l'antenne et les modes propagatifs.

Nous verrons dans la partie suivante que le confinement ou la localisation des ondes de surface [175] au sein d'une antenne dont la dimension est proche de la longueur d'onde des modes de surface, permet également de réaliser le couplage des modes de l'antenne aux modes propagatifs. Nous souhaitons avant cela introduire le processus de diffusion d'une onde de surface dans le cas d'une interface étendue.

Émission de photon par diffusion d'une onde de surface

La diffusion d'une onde de surface sur un défaut topologique permet le couplage aux modes propagatifs en faisant correspondre le vecteur d'onde $\text{Re}[k_x]$ avec le vecteur d'onde k_0 d'un mode propagatif. Notons que ce couplage concerne autant l'émission de photons par un mode de surface que l'excitation d'un mode de surface par un photon incident.

La continuité de la composante tangentielle du champ électrique régit cette diffusion. Une première conséquence de cette continuité est que l'angle θ (défini sur la Fig. 3.8) auquel est émis ou absorbé le photon est déterminé par la conservation de la composante tangentielle du vecteur d'onde incident, tel que :

$$k_x - \Delta k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta = k_0 \sin \theta, \quad (3.29)$$

où Δk_x est la modification du vecteur d'onde de l'onde de surface induite par le diffuseur. Les notations utilisées sont illustrées sur la Fig. 3.8.

Une seconde conséquence de cette continuité est que le photon est émis (absorbé) dans le plan formé par la normale à l'interface et le vecteur \mathbf{k}_x de l'onde de surface incidente (excitée).

L'angle θ est d'une façon générale défini par les constantes diélectriques des matériaux formant l'interface, mais également par la variation Δk_x induite par le diffuseur. Par exemple, si on grave un réseau de pas d sur l'interface, le vecteur d'onde k_x peut être diminué d'un multiple du vecteur du réseau $G = 2\pi/d$ lors de la diffraction par le réseau, selon la loi [167] :

$$k_x - DG = \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (3.30)$$

où D représente l'ordre de diffraction.

Nous avons donné l'exemple d'un réseau diffractant, mais des structures aux formes diverses peuvent jouer le rôle de diffuseur [176].

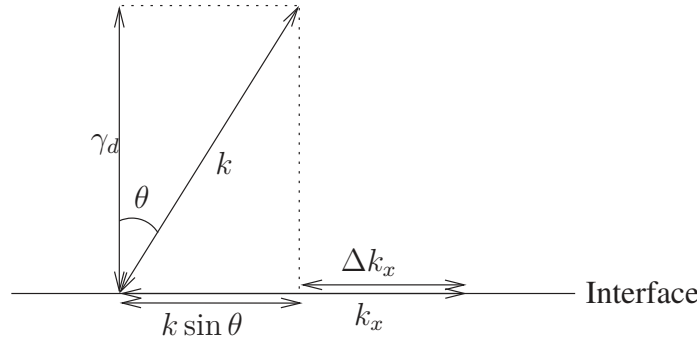


FIGURE 3.8 – Schéma de l'émission d'un photon par diffusion d'une onde de surface sur un défaut topologique.

3.3 Antennes plasmoniques sub-micrométriques : des cavités à ondes de surface

Les antennes plasmoniques introduites dans la partie 3.1 possèdent des tailles caractéristiques variant de la dizaine de nm jusqu'à quelques microns. Ces tailles sont inférieures ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ des ondes de surface excitées par un rayonnement du domaine des télécommunications (voir partie 3.2.2). La situation est donc différente du cas du plan infini précédemment développé, puisque les modes électromagnétiques sont sensibles aux conditions aux bords de l'antenne. Le bord des antennes de dimensions réduites agit comme une cavité qui confine latéralement les modes de surface. On qualifie ce genre de système de cavité plasmonique.

Nous avons introduit la physique des ondes de surface pour une interface infinie métal/diélectrique. Les bases développées vont permettre de discuter dans cette section des propriétés induites par le confinement latéral des ondes de surface des antennes plasmoniques.

3.3.1 Des modes confinés aux ondes de surface localisées

Pour introduire les antennes de dimensions réduites, nous commençons par mentionner le cas d'une interface dont l'extension spatiale est grande devant la longueur d'onde λ de l'onde de surface, mais inférieure à la longueur de propagation L_x . La cavité étant très grande, les modes propres de l'antenne forment un continuum. La physique des ondes de surface introduite précédemment s'applique d'une façon générale à ce système. La différence étant que les bords de l'interface (de l'antenne) agissent comme diffracteur. Le couplage des ondes de surface aux modes propagatifs est alors déterminé en angle et en vecteur d'onde par la géométrie de l'interface.

Dans le cas d'une interface dont la dimension est égale à quelques longueurs d'onde λ de l'onde de surface excitée, les conditions aux limites du champ électrique imposent la formation d'une onde stationnaire issue de deux ondes contre-propagatives. Les différents modes propres de cette onde stationnaire définissent les résonances de l'antenne. Ces genres de systèmes, dont les dimensions sont de l'ordre

3.3. ANTENNES PLASMONIQUES SUB-MICROMÉTRIQUES : DES CAVITÉS À ONDES DE SURFACE

du micron, font partie des plus grosses antennes plasmoniques qui nous intéresseront lorsque nous décrirons nos expériences dans les dernières parties de cette thèse. L'émission de photons par ce type d'antenne est gouvernée par la diffraction des modes électromagnétiques confinés par les bords de l'antenne.

Enfin, dans le cas d'une interface dont la dimension est inférieure à la longueur d'onde λ du mode de surface, on assiste à la formation d'un état localisé. Ces modes sont conventionnellement appelé *localised surface plasmon polariton* (LSPP), ou encore « résonance de forme de surface » (*surface shape resonance* en anglais). Notons qu'une surface étendue rugueuse ou possédant des proéminences à l'échelle de la centaine de nanomètres est propice à l'existence de ces modes³.

Le terme LSPP s'applique aux modes de surface localisés de toutes fréquences, et non uniquement à ceux dont $\omega = \omega_{spp}$. Ceci est une question de convention. Le terme SPP est parfois utilisé dans la littérature pour décrire les ondes de surface, quelque soit leur fréquence. La résonance SPP est alors appelée résonance plasmon. Nous avons porté attention, dans ce manuscrit, à n'utiliser le terme SPP qu'uniquement pour les modes à $\omega = \omega_{spp}$. Pour rester cohérent, nous utiliserons dans un cas général la dénomination « mode localisé », ou d'une façon encore plus générale « résonance de l'antenne ». Nous préciserons s'il s'agit d'un mode résonant à la fréquence SPP le cas échéant.

Les cavités plasmoniques résonantes à $\lambda_0 = 1.55 \mu\text{m}$ ont des dimensions inférieures au micromètre et nous les qualifions d'antennes sub-micrométriques.

La localisation des ondes de surface conduit à la quantification de la longueur d'onde des modes localisés⁴ en fonction de la dimension caractéristique L de l'antenne, telle que :

$$L \approx l \frac{\lambda}{2}, \quad (3.31)$$

où l caractérise l'ordre polaire du mode localisé [177, 178, 179, 180]. L'indice $l \approx 1$ correspond au mode dipolaire, $l \approx 2$ au mode quadrupolaire, etc.

Ainsi pour accorder spectralement une antenne sub-micrométrique et un émetteur, il est nécessaire d'ajuster précisément la dimension de l'antenne, afin qu'un de ses modes (dipolaire, quadrupolaire, etc...) soit résonant en énergie avec l'émetteur.

La localisation spatiale des ondes de surfaces implique une large distribution de vecteurs d'onde, si bien que le recouvrement en vecteurs d'onde entre les modes localisés et les ondes propagatives est plus aisé par rapport au cas des ondes de surfaces décrites dans la partie 3.2.3 [181].

Cependant certains de ces modes ne peuvent pas être couplés aux champs propagatifs, on les qualifie de noirs. En effet, le couplage entre un mode localisé et un mode propagatif dépend des symétries des deux modes [182]. Celles d'un mode localisé

3. A ne pas confondre avec l'effet de pointe, à l'oeuvre dans le régime électrostatique mais provenant purement d'effets topologiques. Les équations de Maxwell sont des équations aux dérivées secondes de la position, le champ électrostatique est donc très sensible à la courbure de l'espace. Il devient très intense sur des géométries pointues où une accumulation de charges se produit.

4. Puisque les modes sont déterminés par la dimension de l'antenne, l'ensemble des vecteurs d'onde vérifiant la relation de dispersion des ondes de surfaces représenté sur la Fig. 3.7 ne sont plus accessibles. Nous discuterons cela du point de vue des cavités plasmoniques (partie 3.4.3).

sont déterminées par la géométrie de l'antenne et l'ordre polaire. Par exemple, dans le cas de la plupart des antennes linéaires, ou caractérisées par une forte anisotropie de forme, les modes dont l'indice l est pair possèdent un moment dipolaire nul dans le régime quasi-statique. Ainsi, dans le cadre de l'approximation dipolaire, pour ces antennes, les modes pour lesquels l est pair ne sont pas couplés aux modes propagatifs du champ lointain [183, 179]. Les modes dont l est impair possèdent quant à eux un moment dipolaire et sont couplés au champ lointain [183, 179].

3.3.2 Diagramme d'émission et polarisation du rayonnement

Dans le paragraphe précédent, nous avons introduit les résonances des antennes sub-micrométriques et leur couplage au champ lointain. La diffraction d'un mode localisé résulte en la création d'un photon dont l'orientation du vecteur d'onde est déterminée par le mode de la résonance et la géométrie globale de l'antenne. Ce mécanisme détermine le diagramme d'émission de l'antenne et la polarisation du rayonnement.

Les modes localisés ne possèdent pas de vecteur d'onde bien défini. C'est l'ordre polaire du mode localisé qui détermine le recouvrement entre les modes électromagnétiques confinés et les modes propagatifs. Ainsi d'une façon générale, les différents ordres polaires (dipolaire, quadrupolaire, etc...) d'une antenne de dimension donnée ne possèdent pas le même diagramme d'émission. En effet, d'une façon générale, un dipôle possède un diagramme d'émission composé de 2 lobes, tandis qu'un quadrupôle possède 4 lobes.

Remarquons que la géométrie de l'antenne influe fortement sur le diagramme d'émission de ces modes polaires. Nous présentons dans la Fig. 3.9 le cas d'une antenne plasmonique cylindrique. On y observe le diagramme d'émission du mode quadru-

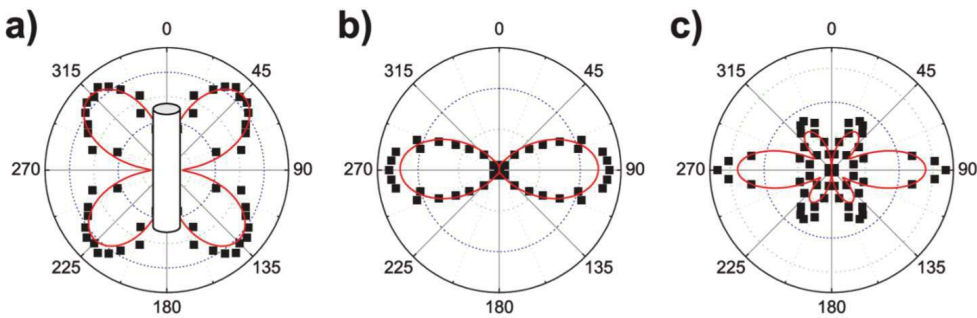


FIGURE 3.9 – Diagramme d'émission d'une antenne plasmonique cylindrique dont l'axe est perpendiculaire au plan de d'observation. a) quadrupole b) hexapole c) décipole. D'après [184]

polaire $l = 2$ (Fig. 3.9(a)) composé de 4 lobes, celui du mode hexapolaire $l = 3$ (Fig. 3.9(b)) qui possède ici seulement 2 lobes et le diagramme d'émission du mode décipolaire $l = 5$ (Fig. 3.9(c)) composé de 6 lobes. La géométrie linéaire de l'antenne provoque la contraction de 4 des 6 lobes du mode hexapolaire, si bien qu'ils ne se dégagent pas des deux autres lobes intenses. Le diagramme d'émission du mode

3.3. ANTENNES PLASMONIQUES SUB-MICROMÉTRIQUES : DES CAVITÉS À ONDES DE SURFACE

hexapolaire ressemble finalement à celui d'un dipôle. De même 4 des 10 lobes de la résonance du cinquième ordre ne se dégagent pas dans le diagramme d'émission de cette antenne.

Il apparaît de ce dernier exemple qu'il est possible de structurer le diagramme d'émission d'une antenne en travaillant sa géométrie. L'étude présentée sur la Fig. 3.10 qui s'est intéressée à la directionnalité de l'émission de boîtes quantiques couplées à différentes antennes, montre quant à elle :

- d'une part que le diagramme d'émission du système couplé émetteur-antenne et la polarisation du rayonnement émis sont entièrement déterminés par ceux de l'antenne,
- d'autre part qu'il est possible d'atteindre un haut degré de directionnalité en faisant de l'ingénierie d'antennes.

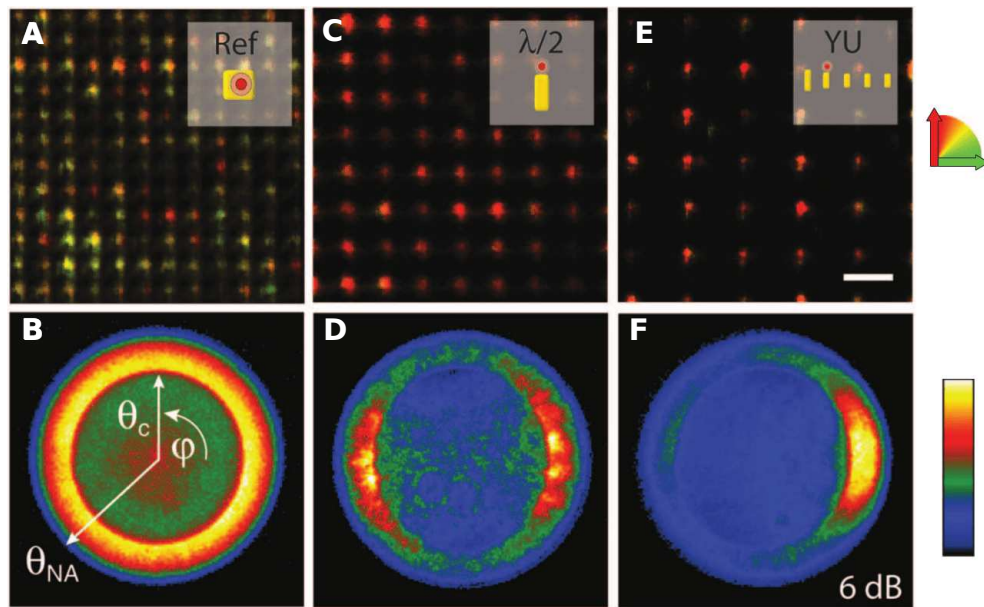


FIGURE 3.10 – **Colonne de gauche** : Boîtes quantiques déposées sur des carrés d'or **Colonne du centre** : Boîtes quantiques couplées à une antenne $\lambda/2$ en or. **Colonne de droite** : Boîtes quantiques couplées à une antenne Yagi-Uda en or. La polarisation du rayonnement est représentée selon l'échelle à droite de la figure : les flèches verticale et horizontale indiquent l'orientation de la polarisation. D'après [180]

Dans la colonne de gauche de la Fig. 3.10, est présentée l'étude de l'émission de boîtes quantiques (BQs) déposées sur des carrés d'or de 60 nm de coté. La résonance de ces carrés est désaccordée par rapport à la résonance des boîtes quantiques, ils ne servent donc pas d'antenne. Ce cas sert de référence en permettant d'observer les propriétés des BQs déposées sur du métal. Sur la Fig. 3.10(A) on observe la luminescence d'un ensemble de ces systèmes de référence, dont la polarisation du rayonnement est représentée selon l'échelle à droite de la figure. Cette mesure d'ensemble montre que la polarisation varie d'un système de référence à l'autre. Aucune

polarisation préférentielle ne se dégage. Sur la Fig. 3.10(B) on observe le diagramme d'émission d'un seul des systèmes de référence. Ce diagramme d'émission est isotrope selon l'angle φ représenté sur la figure.

Dans la colonne du centre de la Fig. 3.10, est présentée l'étude de l'émission de BQs couplées à une antenne dipolaire $\lambda/2$ en or. La mesure d'ensemble de la Fig. 3.10(C) montre que la polarisation parallèle à l'axe de l'antenne est privilégiée. Le diagramme d'émission en 2 lobes, mis en évidence par la mesure sur objet unique (Fig. 3.10(D)), est typique d'une antenne dipolaire orientée verticalement sur la figure. On observe ici les propriétés de l'antenne à travers le rayonnement du système couplé BQ-antenne.

L'antenne Yagi-Uda présentée dans la colonne de droite de la Fig. 3.10 est composée de 5 segments métalliques couplés que nous décrivons de gauche à droite :

- un réflecteur qui renvoie l'onde de surface vers la droite,
- une antenne dipolaire $\lambda/2$ à laquelle est couplée une boîte quantique et qui représente la source de l'onde de surface,
- trois directeurs qui donnent lieu à des interférences constructives de manière anisotrope. Il en résulte l'émission d'un onde propagative vers la droite de la figure.

Sur la mesure d'ensemble (Fig. 3.10(E)), la polarisation est parallèle aux axes des segments linéaires. Sur la mesure sur objet unique (Fig. 3.10(F)), le diagramme d'émission montre un seul lobe d'émission dirigé vers la droite. Ceci signifie que l'émission de ce système couplé est unidirectionnelle et orientée vers la direction privilégiée par l'antenne Yagi-Uda.

Le comportement des deux systèmes couplés BQ-antenne diffère clairement du comportement des QDs de référence. Dans les deux exemples de systèmes couplés, il apparaît que les propriétés de l'antenne déterminent le diagramme d'émission et la polarisation du rayonnement du système couplé BQ-antenne.

La possibilité de travailler la géométrie de l'antenne afin de contrôler son diagramme d'émission et de concentrer le rayonnement dans un angle solide particulier est une des richesses des antennes plasmoniques. En plus de la redirection de l'émission d'un émetteur, pouvant permettre de récupérer jusqu'à 99% de son rayonnement [185], les antennes plasmoniques ont la capacité d'exalter l'émission spontanée des émetteurs. Le système émetteur-antenne est ainsi une nano-source de lumière efficace et directionnelle. Nous allons traiter du contrôle de l'émission spontanée dans la section suivante.

3.4 Contrôle de l'émission spontanée

Le taux d'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur et peut être modifié par le contrôle de son environnement électromagnétique, comme par exemple par le biais d'une antenne plasmonique. Nous avons entrevu ce phénomène lors de la description de la Fig. 3.1 où nous avons observé que l'intensité de la fluorescence d'une molécule est augmentée à mesure qu'elle est approchée de

nano-structures métalliques.

La modification de l'émission spontanée d'un émetteur induite par une résonance électromagnétique est connue sous le nom d'effet Purcell. Nous allons introduire cette notion dans le cadre des cavités diélectriques, qui permettent de définir les quantités importantes que sont :

- le facteur de Purcell qui quantifie l'exaltation de l'émission spontanée,
- le facteur de qualité Q qui caractérise le confinement spectral au sein de la cavité,
- le volume modal V de la cavité qui caractérise le confinement spatial au sein de la cavité.

Le parallèle sera fait avec les cavités plasmoniques que sont les antennes plasmoniques, pour lesquelles une généralisation du facteur de Purcell doit être effectuée en raison de leur nature dissipative. Nous lierons alors la modification de l'émission spontanée d'un émetteur aux variations de la densité locale des modes électromagnétiques. Enfin nous étudierons le rôle des ondes de surface dans ce mécanisme.

3.4.1 Cavité diélectrique et facteur de Purcell

Purcell a dans son papier original [14] suggéré d'augmenter l'émission spontanée d'un émetteur en le couplant à un résonateur électromagnétique. Pour caractériser la modification de l'émission spontanée d'un émetteur dans le régime d'un couplage faible et idéal (accord spatial et spectral) avec la résonance du résonateur, on utilise le facteur F dit « de Purcell ». Son expression est :

$$F = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda_0}{n} \right)^3 \frac{Q}{V}, \quad (3.32)$$

où n est l'indice du milieu environnant l'émetteur.

L'expression (3.32) permet de remarquer que les deux quantités physiques importantes pour obtenir une exaltation de l'émission spontanée sont : la capacité de la cavité à faire résonner un mode spectralement fin (haut Q) et à confiner le champ électromagnétique dans un faible volume (faible V). Donnons une plus ample définition pour chacune de ces deux quantités.

- Le facteur de qualité Q d'une cavité diélectrique est le rapport entre l'énergie de la résonance et la largeur du mode de cavité. La largeur de ce mode de cavité, autrement désignée par la finesse de la cavité, est liée à ses pertes radiatives. C'est-à-dire à la proportion de champ électromagnétique s'échappant de la cavité vers l'environnement extérieur, sous forme de rayonnement. On retrouve ici, comme c'était le cas pour un dipôle dans la partie 2.1.1, la caractérisation du transfert de l'énergie d'un système vers son environnement par la définition d'une largeur. Une largeur très fine caractérise un bon confinement temporel (haut Q). Plus le facteur de qualité est grand, plus le temps de relaxation du mode de cavité augmente.
- Le volume modal V caractérise l'exaltation du champ électrique au sein de la cavité. Il est défini comme le rapport entre l'intensité intégrée du champ

du mode de cavité (sur le volume de la cavité) et l'intensité maximale du champ électrique. Le volume modal apparaît notamment dans la normalisation du champ électrique au sein de la cavité. On peut interpréter cette quantité comme la capacité de la cavité à concentrer le champ électromagnétique. Elle détermine ainsi la force du couplage entre un émetteur et le mode de cavité.

Nous donnons, à titre de comparaison avec le cas des cavités plasmoniques présenté dans la sous-section suivante, la valeur de Q , V et f pour quelques cavités diélectrique particulièrement étudiées ces dernières années dans la littérature [186] :

	Micropillier (Fabry-Pérot)	Cristal photonique	Microdisque (mode de galerie)
Q	7000	12000	$10^4 - 10^8$
V	$5 \left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$	$\left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$	$6 \left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$
F	10^2	10^3	$10^2 - 10^6$

3.4.2 Cavité plasmonique

La surface d'une antenne plasmonique sub-micrométrique forme l'intérieur d'une cavité bidimensionnelle pour les ondes de surface. Elle définit ainsi une cavité plasmonique. Nous qualifions les modes localisés sur l'antenne de modes de cavité, dont nous avons discuté les caractéristiques spectrales et le couplage au rayonnement du champ lointain dans les parties 3.3.2 et 3.3.1. Une cavité plasmonique permet d'exalter l'émission spontanée d'un émetteur et nous allons voir qu'un parallèle peut être fait avec les cavités diélectriques en terme de caractérisation de cette exaltation. Cependant, un problème fondamental apparaît dans le cas des cavités plasmoniques : la dissipation de l'énergie du mode de cavité par pertes ohmiques. Avant de discuter de la validité des quantités Q et V pour une cavité dissipative, voyons quelles conséquences effectives ont ces pertes non-radiatives à travers un exemple de la littérature.

Compétition entre canaux de désexcitation radiatifs et non radiatifs

Muskens *et al.* ont étudié théoriquement la proportion de l'augmentation du taux de désexcitation radiative γ_R et non-radiative γ_{NR} d'un émetteur (un dipôle⁵) placé dans le champ d'une antenne plasmonique sub-longueur d'onde. Cette augmentation est définie par rapport aux valeurs $\gamma_{NR,0}$ et $\gamma_{R,0}$, de l'émetteur dans l'espace libre. Une partie de leurs résultats est exposée sur la Fig. 3.11.

Dans leur cas, l'antenne est composite : elle est formée de deux bras linéaires, pouvant chacun jouer le rôle d'antenne sub-longueur d'onde. Ces deux bras sont considérés comme couplés lorsqu'ils sont suffisamment proches pour engendrer un champ local très intense dans le *gap* séparant leurs extrémités (*cf.* encadré supérieur de la Fig. 3.11(a)).

5. Le dipôle simule un émetteur « réel » et possède donc ici des canaux de désexcitation non-radiative intrinsèques.

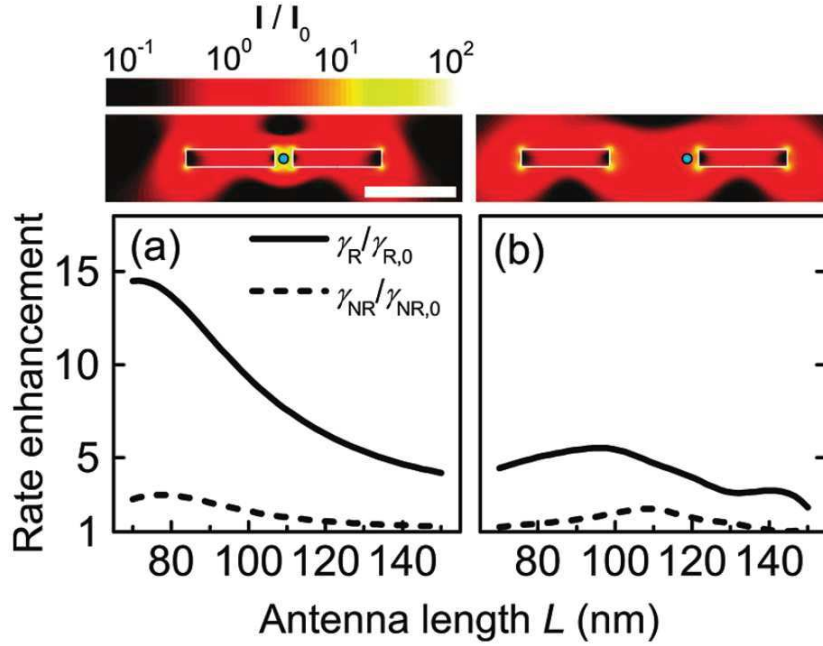


FIGURE 3.11 – Taux d'exaltation des processus radiatifs et non radiatifs calculés pour un dipôle placé dans le champ proche d'une antenne résonante (a) ou non résonante (b). La partie haute de la figure montre l'intensité du champ proche de l'antenne calculée dans les deux conditions (a) et (b). La position de l'émetteur y est repérée par le point dans le *gap* entre les deux bras. D'après [187]

Lorsque les deux bras sont couplés (Fig. 3.11(a)) et sont longs de 75 nm, l'exaltation du taux de recombinaison radiative est maximum avec un taux γ_R 15 fois plus grand que $\gamma_{R,0}$. L'antenne et le dipôle sont alors résonants. Cette exaltation diminue, à mesure que l'antenne est désaccordée par le biais d'une augmentation de la longueur des bras, jusqu'à un facteur 5 pour des bras long de 140 nm. Lorsque les deux bras sont découplés (Fig. 3.11(b)), l'augmentation du taux de recombinaison radiative est toujours observable, mais dans une moindre mesure avec un taux γ_R 2 à 5 fois plus grand que $\gamma_{R,0}$. Les bras découplés et le dipôle sont cette fois-ci résonants pour des bras longs de 100 nm. On observe ici l'importance de l'accord spectral et de la présence d'un champ local intense pour obtenir un couplage efficace. Ceci correspond à la phénoménologie de l'exaltation de l'émission d'un émetteur par une antenne plasmonique que nous avons déjà introduit.

Ce qui est à la fois remarquable et dommageable, c'est que le taux de désexcitation non-radiative est lui aussi augmenté. Il est en moyenne très peu augmenté dans cet exemple, d'un facteur 3 tout au plus. L'origine de cette augmentation peut, d'une manière générale, être attribuée aux pertes ohmiques dans le métal de l'antenne. Ces processus s'ajoutent aux canaux de recombinaison non-radiative propres à l'émetteur qui sont compris dans $\gamma_{NR,0}$.

On souhaite maintenant discuter de l'influence des variations de ces différents taux de recombinaison sur le rendement radiatif, dont on rappelle l'expression (*cf.* équation

(1.49) dans la partie 1.2.1) :

$$\eta = \frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_{NR}}. \quad (3.33)$$

Dans l'exemple de la Fig. 3.11, on a :

$$\frac{\gamma_R}{\gamma_{R,0}} > \frac{\gamma_{NR}}{\gamma_{NR,0}} > 1. \quad (3.34)$$

Cette inégalité indique que le rendement radiatif η du système émetteur-antenne est supérieur au rendement radiatif $\eta_0 = \frac{\gamma_{R,0}}{\gamma_{R,0} + \gamma_{NR,0}}$ de l'émetteur en l'absence d'antenne. En effet, par voie d'équivalence, l'inégalité (3.34) conduit à

$$\frac{\gamma_R}{\gamma_R + \gamma_{NR}} > \frac{\gamma_{R,0}}{\gamma_{R,0} + \gamma_{NR,0}}, \quad (3.35)$$

ce qui revient à

$$\eta > \eta_0. \quad (3.36)$$

Dans l'exemple traité ici, le rapport $\frac{\eta}{\eta_0}$ est supérieur à l'unité. Mais ce comportement n'est pas garanti pour toute cavité plasmonique. On voit apparaître ici la possibilité d'une diminution du rendement radiatif par l'augmentation incontrôlée de γ_{NR} , due aux pertes ohmiques dans le métal de l'antenne.

En effet, le couplage de l'émetteur au mode résonant de l'antenne (la cavité plasmonique) conduit à une désexcitation efficace de l'émetteur (exaltation de l'émission spontanée) dans le mode de cavité. Ce mode peut à son tour émettre une radiation (propriété recherchée de l'antenne), soit être dissipé dans le métal (propriété désavantageuse de l'antenne). Ainsi lorsque le taux d'émission spontanée Γ_{sp} de l'émetteur en présence de l'antenne est supérieur à celui (Γ_{sp}^0) de l'émetteur dans le vide, ce sont *a priori* les deux types de recombinaison, radiative et-non radiative, qui sont plus efficaces. Et l'inégalité :

$$\frac{\Gamma_{sp}}{\Gamma_{sp}^0} > 1, \quad (3.37)$$

qui nécessite uniquement que $\gamma_R + \gamma_{NR} > \gamma_{R,0} + \gamma_{NR,0}$, peut être vérifié si γ_{NR} est très grand. À tel point que le cas $\eta < \eta_0$ peut se produire.

Il est donc vraiment important de contrôler les pertes de l'antenne afin de respecter le critère (3.36) et d'obtenir un effet positif sur le rendement radiatif du système émetteur-antenne. Nous avons vu que travailler dans le domaine des télécommunications réduit les pertes ohmiques des antennes plasmoniques. Cependant, dans tous les cas, il est nécessaire de respecter une distance minimale entre l'émetteur et l'antenne plasmonique, sous peine d'augmenter drastiquement γ_{NR} et de provoquer l'extinction (*quenching*) de la luminescence de l'émetteur [188, 189]. Comme, par exemple, par transfert de charge via effet tunnel de l'émetteur vers le métal. Nous verrons dans la partie 3.5.1 un exemple de l'augmentation de γ_{NR} à cause d'une trop grande proximité entre un nanotube de carbone et un plan d'or rugueux.

Facteur de qualité et volume modal d'une cavité plasmonique

Alors que l'expression (3.32) du facteur de Purcell est parfaitement adaptée aux cavités diélectriques, son utilisation pour les antennes plasmoniques est sujette à

précaution : il est difficile de définir le volume modal pour une cavité dissipative. Sauvan *et. al.* [190] ont déterminé l'expression d'un volume modal effectif V' complexe pour une cavité dissipative. La définition du facteur de qualité ne pose quant à elle pas de problème puisque cette quantité est liée par définition aux pertes de la cavité. Cependant, pour le facteur de qualité d'une cavité plasmonique, un canal de pertes non-radiatives est ajouté en plus du canal des pertes radiatives déjà discuté pour les cavités diélectriques. L'écriture du facteur de Purcell pour les cavités plasmoniques est alors très semblable à celle des cavités diélectriques [190] :

$$F = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda_0}{n} \right)^3 \operatorname{Re} \left[\frac{Q}{V'} \right]. \quad (3.38)$$

Les pertes ohmiques intrinsèques aux cavités plasmoniques leur confèrent de faibles facteurs de qualités $Q \sim 10 - 15$, pour des géométries variées comme des disques, des carrés ou des pentagones, et aux longueurs d'ondes du domaine des télécommunications par fibre optique [191]. Pour des géométries équivalentes, le facteur de qualité chute à $Q \sim 5$ dans le domaine visible [191]. Des structures plus élaborées comme des micro-résonateurs hybrides métal-diélectriques peuvent atteindre des facteurs de qualité $Q \sim 500$ [192]. Ceci reste faible comparé aux cas des cavités diélectriques. Néanmoins, les pertes ohmiques sont moins importantes dans le domaine des télécommunications en comparaison au domaine du visible (voir partie 3.2.2). Le principal défaut des antennes plasmoniques dans le domaine optique s'amenuise donc dans le domaine des longueurs d'onde d'émission des nanotubes de carbone que nous souhaitons coupler aux antennes.

Remarquons qu'en plus de cette dissipation de l'énergie des ondes de surface, causée par les propriétés intrinsèques du métal⁶, des facteurs structuraux extrinsèques sont déterminants pour le facteur de qualité de l'antenne plasmonique. Par exemple, Chen *et al.* [193] ont observé, pour une même nanostructure en or, que l'augmentation de la taille de grain du métal par un facteur 2 réduit le taux de relaxation électronique d'un facteur 3. Ainsi la formation de joints de grains favorise la relaxation des électrons participant aux ondes de surface. Autrement dit, la réduction du taux de grain réduit l'occurrence des processus de relaxation des ondes de surface et réduit la dissipation de l'énergie du mode de cavité dans le métal. La rugosité de la surface de la cavité plasmonique joue quant à elle peu sur le facteur de qualité [194]. Malgré de faibles facteurs de qualité, les antennes plasmoniques permettent d'obtenir des facteurs de Purcell très importants, pouvant atteindre $10^3, 10^4$ [195]. En effet, elles présentent de très faibles volumes modaux V' . Le confinement du champ électromagnétique à la surface de l'antenne se fait à une échelle sub-longueur d'onde, avec V' pouvant atteindre $0.001 \left(\frac{\lambda_0}{n} \right)^3$ [195].

Il est important de noter, que d'un point de vue expérimental, le faible facteur de qualité des antennes plasmoniques est un avantage. En effet, si Q est trop important, la largeur spectrale de la cavité est très faible. L'accord spectral avec un

6. Pour information supplémentaire, voir la référence [173] qui décrit la dissipation de l'énergie des ondes de surface par l'excitation de paires électron-trou dans le métal. Les processus déphasant réduisant la durée de vie des ondes de surface comme la diffusion d'électrons par des défauts de surface y sont également décrits.

émetteur doit alors être très bon pour obtenir un couplage efficace, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement. Les cavités plasmoniques allient ainsi deux avantages : un facteur de qualité faible qui relaxe légèrement la contrainte sur l'accord spectral entre l'émetteur et la cavité, et malgré cela, un facteur de Purcell grand grâce à un volume modal très faible.

3.4.3 Densité locale d'états et ondes de surfaces

La discussion sur le facteur de Purcell en fonction de Q et V' nous a permis, entre autre, de décrire la qualité d'une antenne plasmonique par sa capacité à confiner spectralement et spatialement le champ électromagnétique. Nous souhaitons maintenant caractériser l'accord spectral et spatial entre un émetteur et une antenne plasmonique. Pour cela, nous introduisons une quantité importante en ce qui concerne la description de l'émission spontanée d'un émetteur : la densité locale des modes électromagnétiques⁷ $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ (LDOS pour *local density of states* en anglais). Elle peut être définie comme la quantité liant l'énergie d'un mode électromagnétique à la densité totale d'énergie. Cette quantité permet d'accéder au nombre de modes électromagnétiques par unité de volume à ω , en chaque point de l'espace. Le taux d'émission spontanée Γ_{sp} d'un émetteur est directement dépendant de ce nombre de modes électromagnétiques [171] :

$$\Gamma_{\text{sp}} = \frac{\pi\omega_0}{3\epsilon_0\hbar} |\mu|^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega_0), \quad (3.39)$$

où ω_0 et \mathbf{r}_0 sont respectivement la fréquence et la position de l'émetteur, et μ son moment dipolaire.

Le comportement de la LDOS à proximité d'une antenne permet de prévoir les variations de l'émission spontanée de l'émetteur. Elle permet donc de déterminer les conditions d'un accord spectral et spatial optimal. En effet, les résonances de la LDOS permettent de connaître :

- la fréquence à laquelle l'antenne répond de façon résonnante (accord spectral),
- les zones spatiales où un grand nombre de modes électromagnétiques sont présents (accord spatial).

Nous souhaitons discuter de ces critères (accord spectral et spatial) dans le cadre des antennes plasmoniques, en tant que variantes finies de l'interface métallique plane. Pour cela, nous allons étudier les deux problèmes distincts que sont l'évolution de la LDOS suivant l'axe perpendiculaire à l'interface diélectrique et son évolution suivant l'axe parallèle à l'interface.

Dans le cadre des antennes plasmoniques, nous sommes particulièrement intéressés par la contribution des ondes de surface à la LDOS. Ce sont en effet ces ondes de surface qui représentent, au sein de la cavité plasmonique, les modes supplémentaires par rapport aux modes propagatifs. Nous allons dans un premier temps considérer le cas d'une interface infinie pour laquelle seules les ondes de surface interviennent. Puis, nous conclurons sur le comportement de la LDOS sous l'effet du confinement

7. Une description de la relation entre l'exaltation de l'émission spontanée et la LDOS est développée dans le formalisme de Green dans l'annexe A.

de ces ondes au sein d'une cavité.

La Fig. 3.12 montre l'évolution de la LDOS en fonction de ω , c'est à dire $\rho(\omega)|_d$ à d fixé, pour différentes distances d à une interface vide-aluminium. À une distance

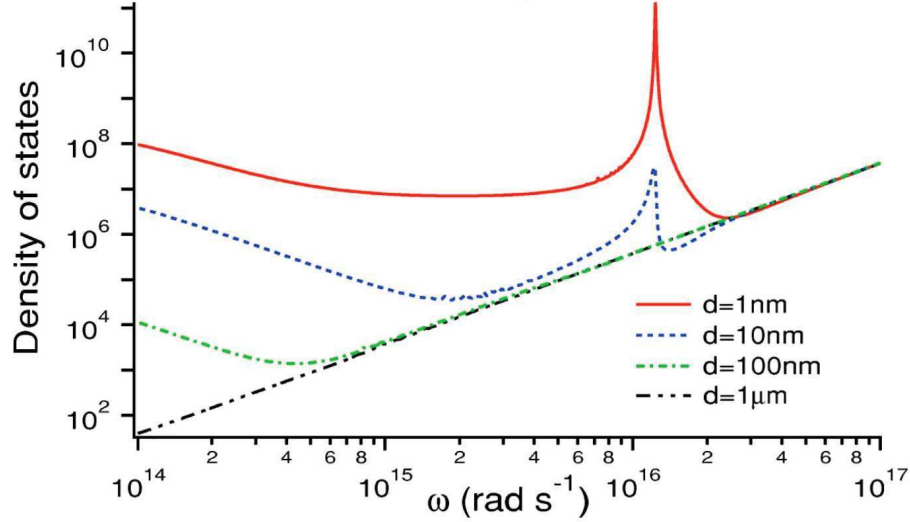


FIGURE 3.12 – LDOS calculée près d'une interface vide/aluminium en fonction de la fréquence ω , pour différentes distances à l'interface vide-aluminium. D'après [196]

$d = 1 \mu\text{m}$ de l'interface (du côté du vide), la LDOS évolue en ω^2 . Elle n'est autre que la LDOS du vide :

$$\rho_0 = \frac{\omega^2}{\pi c^3}. \quad (3.40)$$

La distance à l'interface $d = 1 \mu\text{m}$ est alors trop importante pour que les ondes de surfaces participent à la LDOS.

À une distance $d = 1 \text{ nm}$ de l'interface, la LDOS est supérieure à ρ_0 pour les fréquences inférieures à $\omega_{\text{spp}} \sim 1.5 \cdot 10^{16} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle montre une résonance à ω_{spp} , soit $\lambda_0 = 150 \text{ nm}$. Cette résonance dans la LDOS correspond à la résonance SPP de la relation de dispersion des ondes de surface (cf. Fig. 3.7) de l'interface vide/aluminium. Hors de cette résonance, ce sont les ondes de surfaces à $\omega < \omega_{\text{spp}}$ qui confèrent à la LDOS une valeur supérieure ρ_0 .

À une distance intermédiaire $d = 100 \text{ nm}$, la contribution des ondes de surface à $\omega \approx \omega_{\text{spp}}$ est négligeable devant la contribution des ondes de surface de basses fréquences $\omega < \omega_{\text{spp}}$. Ceci est dû à la diminution de l'extension des ondes de surfaces dans le diélectrique à mesure que ω approche ω_{spp} (voir partie 3.2.2 pour des exemples quantitatifs). Nous pouvons ajouter (non observable sur la Fig. 3.12) que le vecteur d'onde des modes de surface dont $\omega \approx \omega_{\text{spp}}$ est si grand que $e^{ikd} \approx 1$. Ces modes présentent donc un comportement électrostatique, c'est-à-dire que le champ électrique associé à ces modes varie en d^{-3} . Ce régime électrostatique confère à la LDOS évaluée à la fréquence ω_{spp} une dépendance en d^{-3} . En revanche la contribution des modes aux fréquences $\omega < \omega_{\text{spp}}$ confèrent à la LDOS une décroissance exponentielle en fonction de d . Sa valeur reste alors supérieure à ρ_0 pour des distances d grandes comparées à la LDOS à $\omega \approx \omega_{\text{spp}}$.

Suite à ces observations, deux conclusions se dégagent sur le comportement de la LDOS dans le cas de l'interface infinie métal/diélectrique :

- 1 dans le diélectrique, le nombre de modes électromagnétiques augmente à mesure qu'on se rapproche de l'interface métallique,
- 2 à très courtes distances, la LDOS présente une résonance à la fréquence ω_{spp} .

Le point 1 est à l'origine des petites valeurs de V' des cavités plasmoniques. L'antenne présente un très grand nombre de modes électromagnétiques dans un petit volume de par la nature des ondes de surface. Il ressort également du point 1 que la distance entre l'antenne et l'émetteur doit être de l'ordre de la dizaine de nm.

Le point 2 fait apparaître le problème suivant : une antenne plasmonique aux dimensions grandes devant la longueur de propagation des ondes de surface présente une résonance à la fréquence ω_{spp} . Ceci est le cas le plus défavorable du point de vue des pertes ohmiques dans le métal. Cependant, le confinement des ondes de surface dans une cavité plasmonique permet de sélectionner une résonance par la géométrie de la cavité. La Fig. 3.13 montre cet effet sur l'exemple de l'antenne dite « *patch* ». Il s'agit d'un disque d'or de diamètre $D \sim 1 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 20 nm recouvrant une couche de silice d'épaisseur 30 nm, elle-même reposant sur un plan d'or infini. Sur

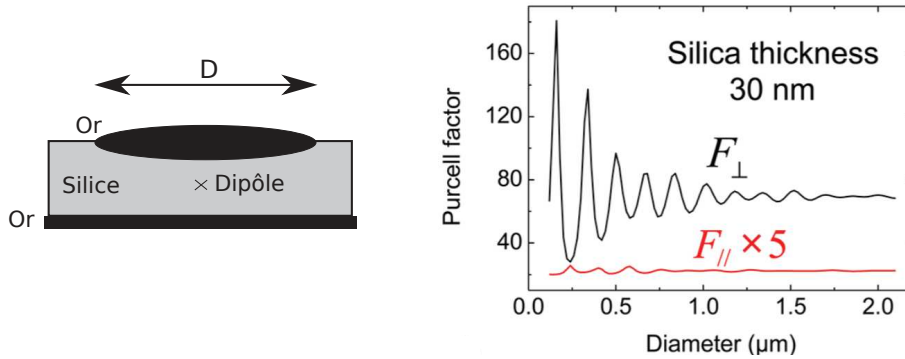


FIGURE 3.13 – Illustration d'une antenne *patch*. Évolution théorique du facteur de Purcell d'un dipôle couplé à une antenne *patch*, en fonction du diamètre D , d'après [197]

la Fig. 3.13(b), on observe les variations du facteur de Purcell f (proportionnel à la LDOS) d'un dipôle en fonction de D , pour deux orientations du dipôle. Nous concentrons notre attention sur le cas du dipôle perpendiculaire au plan du disque d'or. Celui-ci montre d'importantes oscillations de f (allant jusqu'à 180) pour des valeurs de D inférieures à $1 \mu\text{m}$. Les oscillations diminuent rapidement pour $D > 1 \mu\text{m}$ et f tend vers la valeur moyenne 70 à mesure que D augmente.

Ces oscillations proviennent des accords et désaccords successifs entre la fréquence du dipôle (invariable) et les résonances de la cavité définies par le diamètre (variable) du disque de l'antenne *patch*. Pour des diamètres de plus en plus grands (*i.e* $D > 2 \mu\text{m}$), les modes propres de l'antenne sont de plus en plus proches, de sorte à former un continuum. Les oscillations s'amenuisent en conséquence.

Ainsi travailler la géométrie de la cavité plasmonique permet de modeler la LDOS et

de la rendre résonante à une longueur d'onde particulière, par exemple du domaine des télécommunications. Ceci est un des grands intérêts des antennes plasmoniques sub-micrométriques.

En ce qui concerne l'évolution de la LDOS dans un plan parallèle à l'interface diélectrique-métal, celle-ci dépend des résonances de l'antenne et donc également de sa géométrie. Nous allons nous intéresser à l'allure spatiale de ces résonances qui structurent la LDOS. On peut, en première approximation et dans la mesure où l'excitation est générée par un dipôle, associer les variations spatiales de la LDOS aux variations spatiales de l'intensité du champ proche d'une antenne.

La Fig. 3.14 présente les variations spatiales du module de l'amplitude du champ électrique, calculées dans le champ proche d'un disque d'argent de rayon 600 nm. ce disque est excité par un dipôle aux longueurs d'onde λ_0 : 1763 nm (Fig. 3.14(a)) et 760 nm (Fig. 3.14(b)). Le plan d'observation passe par l'axe du disque. Suivant

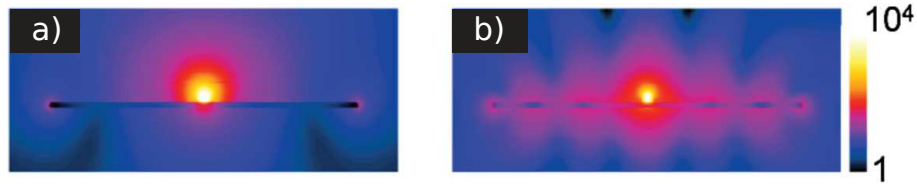


FIGURE 3.14 – Simulation de l'amplitude du champ électrique dans un plan passant par l'axe d'un disque d'argent de rayon 600 nm, excité par un dipôle aux longueurs d'onde λ_0 : 1763 nm (a) et 760 nm (b). D'après [198]

la fréquence du rayonnement excitateur, différents modes de l'antenne sont excités : dipolaire pour $\lambda_0 = 1763$ nm (a) et hexapolaire pour $\lambda_0 = 760$ nm (b). Ces différents modes ne présentent pas la même répartition spatiale du champ électrique. Le mode dipolaire présente un point chaud central tandis que le mode hexapolaire fait apparaître plusieurs maxima du centre à la périphérie du disque. Ainsi, la répartition des zones à la surface de l'antenne où le champ électrique est intense, dépend de façon critique des modes excités de l'antenne. La LDOS, qui présente une résonance à chacune des fréquences des modes dipolaire et hexapolaire, possède ainsi une distribution spatiale différente à chacune de ces résonances (*i.e.* à ω fixée).

La LDOS peut être calculée à l'aide de moyens numériques, mais elle peut également être mesurée par des expériences du type SNOM [199]. Les premières réalisations expérimentales d'imagerie SNOM, ont été réalisées par deux groupes indépendants en 1984 [200, 201]. Depuis ces premières expériences, un travail considérable du côté des nanotechnologies a été réalisé. Durant les dernières années sont apparues des techniques capables d'imager la distribution spatiale des ondes de surfaces [202], dont plusieurs techniques basées sur le SNOM [203, 204].

La zone de placement optimal de l'émetteur, ainsi que la fréquence de résonance principale, peuvent ainsi idéalement être connues sur tous les types d'antennes plasmoniques.

3.5 État de l'art du couplage entre nanotubes et antennes plasmoniques

Cette section représente une transition dans ce chapitre. Elle a pour but d'introduire les caractéristiques du système nanotube-antenne plasmonique, à travers la description d'études rapportées dans la littérature. Cela permet de clôturer la première partie introductive de ce chapitre, tout en introduisant des aspects expérimentaux liés à l'étude du système nanotube-antenne plasmonique. Nous présenterons ensuite nos expériences sur ce système.

3.5.1 Exemples d'exaltation de la photoluminescence du nanotube de carbone

L'exaltation de l'émission de nanotubes de carbone par couplage à une antenne plasmonique [205], ou par interaction avec un film d'or rugueux [206, 207], a été rapportée en 2010.

Nanotube dans la proximité d'une nano-pointe d'or : exaltation de l'excitation et de l'émission du nanotube

La première étude [205] s'est intéressée aux variations de l'intensité de la photoluminescence et du diagramme d'émission d'un nanotube unique lorsqu'une nano-pointe d'or en est approchée. La tête de cette nano-pointe est modélisée par une sphère de diamètre de 20 nm et joue le rôle d'une antenne plasmonique. Elle est maintenue à une distance de 4 nm de l'échantillon. La longueur d'onde d'excitation du laser est 633 nm. Elle est accordée avec la résonance de la nano-pointe, tandis que l'émission (transition \tilde{S}_{11}) du nanotube étudié est à 950 nm.

Le nanotube est imagé sur la Fig. 3.15(a) par photoluminescence de champ proche et par topographie (encart de Fig. 3.15(a)). Le nanotube apparaît en clair sur la figure. Son diagramme d'émission en l'absence de la nano-pointe en or (Fig. 3.15(c)), présente deux lobes orientés suivant l'axe perpendiculaire au nanotube. On observe alors l'émission de l'exciton, dont le moment dipolaire est orienté selon l'axe du nanotube. En présence de l'antenne, le diagramme d'émission du système est circulaire (Fig. 3.15(b)). On observe alors le diagramme d'émission dipolaire de l'antenne, dont le moment dipolaire est perpendiculaire à celui du nanotube, c'est à dire perpendiculairement au plan de la figure.

Ce changement dans le diagramme d'émission est le signe du couplage entre le nanotube et l'antenne (*cf.* section 3.3.2). Cependant il est nécessaire de comparer l'intensité de l'émission dans ces deux cas pour déterminer si un effet Purcell a lieu. La Fig. 3.15(d) reproduit le diagramme d'émission de la Fig. 3.15(c) avec l'échelle d'intensité de la Fig. 3.15(b). Une comparaison directe peut alors être faite entre les Fig. 3.15(b) et 3.15(d) : il apparaît que 5 fois plus de photons sont collectés lorsque la nano-pointe est présente. Cette modification du nombre de photons collectés est due à la combinaison de :

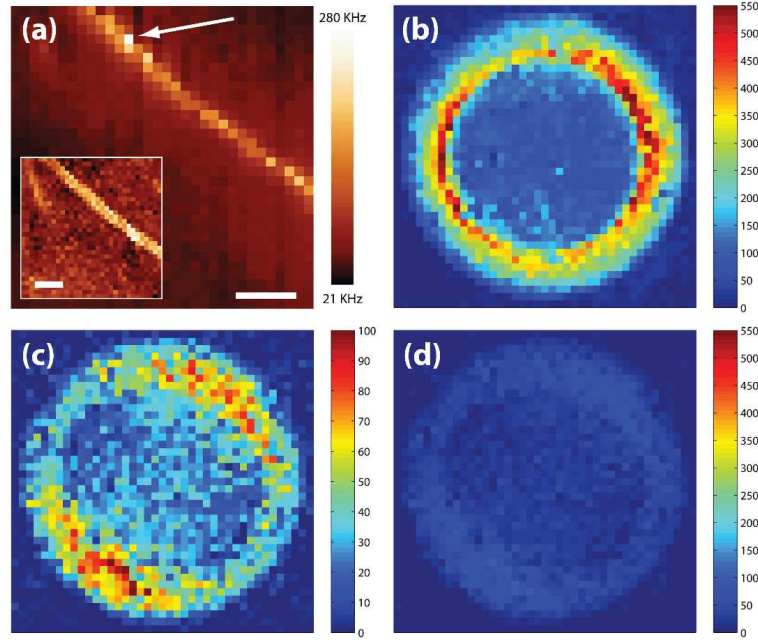


FIGURE 3.15 – (a) Carte de photoluminescence en champ proche d’un nanotube unique avec en encart la topographie de la zone. La barre d’échelle représente 100 nm. Diagramme d’émission (image de l’espace réciproque) du nanotube en présence (b) et en l’absence (c) d’une nano-pointe en or. La figure (c) est reproduite en (d) à l’échelle d’intensité de la figure (b). D’après [205].

- l’augmentation de l’intensité d’excitation induite par les champs électriques intenses du champ proche de la nano-pointe,
- l’effet Purcell,
- la redirection de l’émission par la nano-pointe.

En tenant compte de ces trois différentes contributions, Böhmeler *et. al.* ont déterminé une augmentation du taux de recombinaison radiative de l’exciton de 90%. Celle-ci est accompagnée d’une augmentation du taux d’excitation de 3200%. Böhmeler *et. al.* argumentent que l’origine de l’importante augmentation du taux d’excitation est liée à la résonance énergétique entre le mode de la nano-pointe et la transition \tilde{S}_{12} du nanotube. Les règles de sélection optique du nanotube impliquent que cette transition doit être excitée sous une polarisation perpendiculaire à l’axe du nanotube, comme c’est le cas ici puisque les axes de la nano-pointe et du nanotube sont perpendiculaires. La recombinaison radiative de l’exciton \tilde{S}_{11} est quand à elle peu exaltée, puisque son énergie est désaccordée par rapport à l’énergie du mode de la nano-pointe. De plus, leurs moments dipolaires sont perpendiculaires entre eux.

Ces observations font apparaître deux points que nous n’avons pas encore mentionnés.

Premièrement, l’anisotropie du nanotube impose des contraintes géométriques sur le couplage aux modes de l’antenne. Nous discuterons davantage de ce point dans la section 3.5.2.

Deuxièmement, l'antenne peut augmenter la densité d'énergie du champ d'excitation augmentant ainsi l'absorption du nanotube sans pour autant augmenter son rendement radiatif. C'est un effet à prendre en compte pour ne pas conclure à tort sur l'existence d'un effet Purcell. Dans le cadre de nos expériences, nous souhaitons accorder spectralement la résonance de l'antenne avec l'exciton \tilde{S}_{11} du nanotube. De fait, l'excitation des nanotubes par le champ proche de l'antenne est réduite par rapport à la configuration précédemment décrite. La quantification de l'effet Purcell en sera facilitée. Cependant, au terme de notre projet de couplage de nanotubes à des antennes plasmoniques, la possibilité de bénéficier des deux effets que sont l'exaltation de l'excitation et de l'émission, est un atout dont il faudra savoir tirer parti. Ceci dans le but de faire du système couplé nanotube-antenne un émetteur composite particulièrement compétitif en terme d'intensité de photoluminescence. L'ingénierie et la caractérisation des antennes seront des étapes indispensables à ce succès. Le développement de notre dispositif de spectroscopie en champ sombre, présenté dans la partie 3.6, a précisément pour but la caractérisation toute optique des antennes plasmoniques.

Nanotubes sur plan d'or rugueux : influence de la distance nanotube-antenne

Les deux études de nanotubes sur plan d'or rugueux [206, 207] ont rapporté une augmentation de l'intensité de luminescence. Ils ont observés respectivement une exaltation d'un facteur 3 et 10 par rapport à celle de nanotubes déposés sur un substrat de silice. Les caractéristiques de la rugosité du plan d'or déterminent la force de l'exaltation de la luminescence des nanotubes :

- chaque aspérité forme une cavité plasmonique dont la géométrie caractérise sa résonance. Pour des nanotubes dont la transition \tilde{S}_{11} est à ~ 1050 nm, la largeur des aspérités permettant d'obtenir un maximum d'exaltation de la luminescence est d'environ 100 nm [206, 207].
- les *gap* entre les aspérités sont des régions dans lesquelles de forts champs électriques sont confinés. Au premier ordre, l'amplitude du champ électrique est inversement proportionnelle au *gap* entre deux aspérités. Des films rugueux présentant de fortes densités d'aspérités conduisent donc aux exaltations du champ électrique les plus importantes [207].

Un point particulièrement intéressant est également soulevé par ces deux études sur plan d'or rugueux : l'exaltation de l'émission en fonction de la distance du nanotube par rapport au plan d'or varie différemment entre ces deux expériences. Il semble que le type de polymère qui isole les nanotubes, ainsi que la nature de l'espaceur qui les sépare du plan d'or, jouent un rôle dans ces variations.

La Fig. 3.16 illustre ces variations à travers les résultats des deux études citées. Dans le cas de la première étude, présentée sur la Fig. 3.16(a,b), les nanotubes sont enrobés du surfactant PEGylated phospholipid (DSPE-mPEG) formant une couche isolante de 3 nm. Ainsi lorsqu'ils sont déposés directement sur la surface d'or, la distance les séparant du métal est $d = 3$ nm. L'exaltation de la photoluminescence est alors maximale. L'intensité de photoluminescence d'un nanotube dans cette configuration

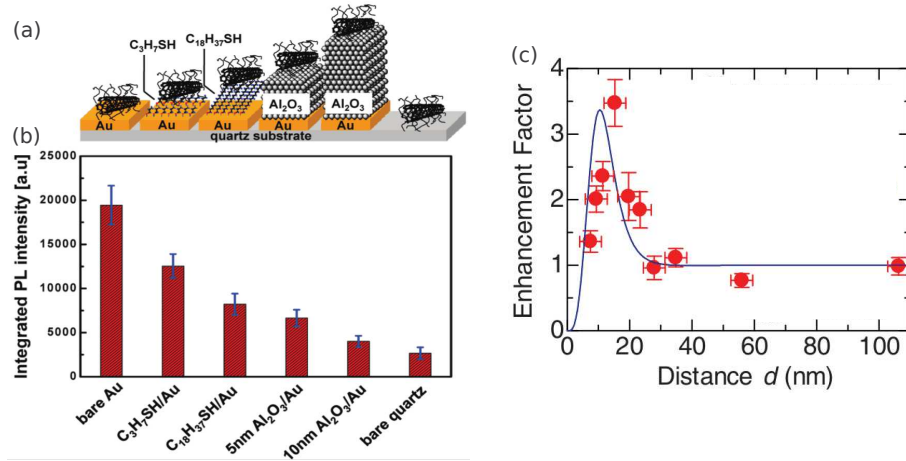


FIGURE 3.16 – Illustration des différentes configurations conduisant à des espacements de plus en plus importants entre le nanotube et le plan d’or rugueux (a), et intensité intégrée de la luminescence des tubes dans chacune de ces configurations (b), d’après [207]. Dépendance expérimentale (rond) et théorique (trait plein) de l’exaltation de la luminescence du nanotube en fonction de la distance entre le nanotube et la surface rugueuse, d’après [206].

est 8 fois plus grande que celle d’un nanotube déposé sur une surface de silice, qui représente le système de référence (Fig. 3.16(b)).

La Fig. 3.16(a) illustre des configurations supplémentaires pour lesquelles différents espaceurs sont utilisés pour augmenter la distance d . Dans chacune de ces configurations, la distance d est, de gauche à droite et en comptant l’épaisseur de la couche de DSPE-mPEG commune à tous les cas : $d = 3.5$ nm, $d = 5$ nm, $d = 8$ nm et $d = 13$ nm. On observe que l’intensité de photoluminescence diminue à mesure que d augmente et une exaltation d’un facteur 1.5 seulement est obtenue pour $d = 13$ nm.

Dans la seconde étude présentée sur la Fig. 3.16(c), le polymère utilisé est le poly[9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl] (PFO) tandis que l’espaceur est du PMMA. Le rapport entre l’intensité de photoluminescence du nanotube sur le plan d’or rugueux et celle d’un nanotube sur un plan de silice est représenté (ronds rouges) en fonction de la distance d . Le maximum d’exaltation est obtenu pour $d = 15$ nm avec un facteur 3.5. À mesure que d augmente, l’exaltation de la photoluminescence diminue jusqu’à un facteur 1 pour des distances supérieures à $d = 30$ nm. Pour des distances inférieures à $d = 15$ nm, l’exaltation diminue rapidement avec la diminution de d . Elle décroît en dessous de la valeur de référence (facteur 1) d’après la courbe théorique (trait plein). On observe alors l’effet des transferts de charges du nanotube vers le métal qui réduit drastiquement le rendement radiatif du nanotube. Ceci est un exemple de l’augmentation extrême du taux de recombinaison non-radiative γ_{NR} par le couplage à une cavité plasmonique, dont nous introduisons la possibilité lors de la discussion de la Fig. 3.11.

Il est remarquable que ce phénomène d’extinction se produise à des distances inférieures à $d = 15$ nm avec le polymère PFO et l’espaceur PMMA, tandis qu’il n’est pas observable à une distance $d = 3$ nm avec le surfactant DSPE-mPEG. Il est probable que cette différence provienne du caractère isolant des surfactants, des po-

lymères et des espaceurs. Il apparaît donc qu'une étude de l'épaisseur de l'espaceur est nécessaire pour chaque configuration surfactant-polymère-espaceur, afin de déterminer la distance d conduisant à une exaltation optimale de la photoluminescence du nanotube.

Cette observation suggère également que la matrice dans laquelle sont dispersés les nanotubes de carbone peut jouer le rôle d'espaceur. La photoluminescence des nanotubes trop proches du métal est inhibée et ces nanotubes forment un espaceur. La distance adéquate à l'interface matrice-or est alors naturellement obtenue pour les nanotubes reposant sur cette espaceur. Nous comptons sur ce phénomène dans nos propres expériences sur des ensembles de nanotubes associés à des antennes plasmoniques, dans l'hypothèse où l'isolement des nanotubes (les uns par rapport aux autres) est efficace.

3.5.2 Anisotropie du couplage

La discussion de l'exemple du couplage entre une nano-pointe et un nanotube a montré que l'anisotropie du nanotube influe sur son couplage aux modes de l'antenne. Pour discuter davantage de l'anisotropie du couplage entre nanotubes et modes de surfaces sur la base de la littérature, nous allons nous placer dans le cadre d'une interface étendue. D'après l'argument, déjà énoncé, sur la nécessité du parallélisme des moments dipolaires de l'exciton et du mode plasmonique, il semble nécessaire que l'onde de surface présente une composante parallèle à l'axe du tube. Ceci dans le but de permettre une relaxation efficace de l'exciton \tilde{S}_{11} vers un mode de surface. Or l'onde de surface possède un champ électrique dans le plan défini par son vecteur d'onde et l'axe perpendiculaire à l'interface. On en conclut que l'axe du nanotube et la direction de propagation de l'onde de surface sur une interface étendue doivent être parallèles pour que le couplage soit efficace.

Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par Rai *et al.* [164], qui ont étudié la photoluminescence d'un nanotube déposé sur un plan d'oxyde de silice de 10 nm recouvrant un plan d'or. Le nanotube est excité par les ondes de surface de l'interface silice/or. Notons que le processus étudié ici est l'inverse de celui que nous considérons depuis le début de ce chapitre où le nanotube excite l'onde de surface. Un laser focalisé à 4 μm de la position du nanotube excite les ondes de surface, qui sont guidées vers le nanotube à l'aide d'un ruban gravé sur l'interface silice/or. La longueur d'onde du laser exciteur est de 749 nm et n'est pas résonante avec les transitions du nanotube. Ce désaccord permet de diminuer les probabilités d'une excitation directe du nanotube.

La Fig. 3.17 montre la dépendance de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'orientation de l'axe du nanotube par rapport à la direction de propagation de l'onde de surface. On observe que le maximum d'intensité est mesuré pour un alignement du nanotube avec l'axe de propagation de l'onde de surface (0° et 180°). Le minimum d'intensité est quant à lui obtenu pour une orientation perpendiculaire (90°). Ceci démontre la nécessité du parallélisme entre la direction de propagation de l'onde de surface et l'axe du nanotube.

Le processus inverse, c'est-à-dire l'émission d'une onde de surface par un nanotube

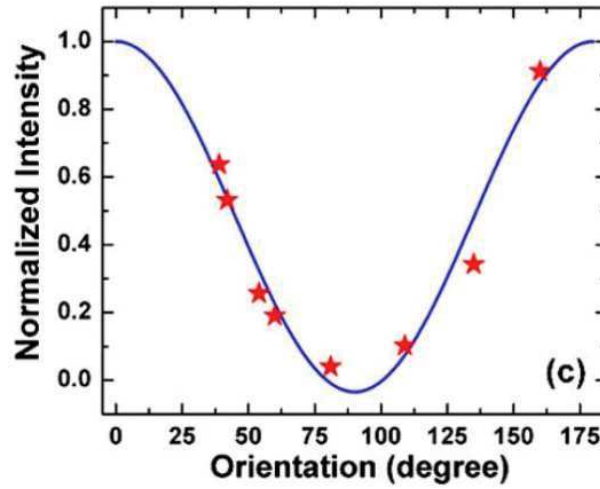


FIGURE 3.17 – Intensité de photoluminescence (étoiles rouges) en fonction de l'orientation du nanotube par rapport à la direction de propagation de l'onde de surface excitateur. La ligne bleu est un ajustement par une fonction $\cos^2(\theta_{NT})$ où θ_{NT} est l'angle en abscisse de cette figure. D'après [164]

posé sur un plan d'or (avec un espaceur de 35 nm), a également montré le parallélisme précédemment décrit [165].

Dans le cas de l'interaction d'un exciton avec un mode localisé sur une antenne sub-micrométrique, nous avons émis l'hypothèse que le moment dipolaire de l'exciton doit être parallèle au champ électrique associé à la résonance de l'antenne. Cette hypothèse était sous-jacente à l'interprétation des résultats de la Fig. 3.15 et résulte d'une modélisation de l'interaction nanotube-antenne dans l'approximation dipolaire. Cependant, comme nous allons le voir dans la sous-section suivante, ces considérations doivent être nuancées dans le cadre d'une interaction multipolaire au sein du champ proche d'une nano-antenne.

3.5.3 Rupture des règles de sélections dipolaires

Les règles de sélection des transitions optiques sont généralement déterminées dans le cadre de l'approximation dipolaire. Que l'on considère les transitions accessibles à un électron d'un atome isolé ou dans un nanotube de carbone, la longueur d'onde de Broglie des entités électroniques est très petite devant la longueur d'onde du rayonnement. Ceci permet de considérer que le champ électrique est constant à l'échelle de l'émetteur (approximation des grandes longueurs d'onde). L'interaction électromagnétique est alors régie par le moment dipolaire de la transition optique concernée.

En revanche, dans le champ proche d'une antenne plasmonique, un fort gradient de champ électromagnétique est présent. Ceci implique la participation des ordres multipolaires à l'interaction électromagnétique entre l'émetteur et l'antenne [208]. La participation des ordres multipolaires du champ impose au hamiltonien d'interaction d'autres contributions que celle du hamiltonien dipolaire. Notamment l'introduction

d'une composante impliquant le champ dans le régime électrostatique (voir la discussion suivant l'équation (C.24)). Les règles de sélection définies dans l'approximation dipolaire par le terme d'interaction $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ ne sont donc plus les seules valables [209].

Dans le cas particulier du nanotube de carbone, les règles de sélections définies dans la section 1.1.3 reposent sur l'approximation dipolaire. Elles doivent être reconsidérées lorsqu'il s'agit de déterminer quelles transitions électroniques sont autorisées par interaction avec la résonance d'une antenne. Par exemple, en considérant les ordres multipolaires, les transitions entre bandes électroniques pour lesquels $\Delta\mu = \pm 2$ sont autorisées, sous une excitation en polarisation perpendiculaire à l'axe du nanotube [210].

En considérant les effets excitoniques, nous avons déterminé dans la section 1.1.6 le caractère brillant ou noir des 16 excitons de la \tilde{S}_{11} . L'exciton X_D de plus basse énergie du singulet de spin, qualifié de noir dans l'approximation dipolaire, ne l'est *a priori* plus et pourrait se désexciter en générant une onde de surface. De même pour les excitons X_K du singulet. Le vecteur d'onde des modes localisés n'est pas fixé et pourrait s'accorder au moment cristallin intrinsèque non nul de ces excitons. Le cas des 12 excitons du triplet de spin est plus complexe puisqu'il faut déterminer si la présence de l'antenne pourrait modifier l'interaction spin-orbite des excitons.

En définitive, il faudra considérer dans le cadre de nos expériences, la possibilité d'observer la relaxation d'excitons considérés jusqu'ici comme noirs. Il serait très intéressant d'apporter une réponse définitive au caractère brillant ou noir de l'exciton X_D dans le cadre du couplage du nanotube à une antenne plasmonique. Cet exciton représente le niveau de plus basse énergie du singulet d'exciton, le rendre brillant supprimerait un des principaux canaux de désexcitation non radiative du nanotube de carbone.

3.5.4 Conclusion

Nous avons énoncé, dans cette introduction à la physique du système émetteur-antenne, les paramètres clés pour optimiser ce système et en faire une source efficace :

- Un accord énergétique, spatial et en polarisation du système émetteur-antenne pour assurer un couplage optimal entre l'émetteur et l'antenne.
- Un fort effet Purcell : la recombinaison radiative se fait alors sur une échelle de temps plus courte comparée au cas de l'émetteur dans l'espace libre (critère (3.37))
- Une diffraction efficace des modes de l'antenne qui assure, avec l'accord spatial et par le respect du critère (3.36), que le canal de recombinaison radiative est privilégié devant les canaux de recombinaison non-radiative.
- Une émission directionnelle de l'antenne qui permet une collecte aisée des photons émis par le système émetteur-antenne.

3.6 Fabrication et caractérisation des antennes plasmoniques par spectroscopie en champ sombre

Nous en venons à la présentation de notre projet d'étude du couplage entre les nanotubes de carbone et les antennes plasmoniques. La première étape importante dans l'étude de ce système est l'adaptation des résonances des antennes à celles des nanotubes. Pour cela il faut fabriquer des antennes de tailles différentes et les caractériser par spectroscopie. Un rétro-contrôle sur la conception des antennes peut alors être effectué de façon à converger vers une géométrie optimale des antennes. La comparaison des caractérisations expérimentales à des simulations est un atout dont nous ne disposons pas puisque les moyens de simulations ne sont pas encore fonctionnels au sein de notre équipe.

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris la fabrication d'antennes plasmoniques et la conception d'une expérience de spectroscopie par diffusion en champ sombre. Ces premières étapes de notre projet sont présentées au cours de cette partie, qui se divise en trois sections. La première est consacrée à la description générale de nos antennes plasmoniques. La seconde décrit la technique de spectroscopie en champ sombre et le dispositif mis en place pour la caractérisation des antennes. La troisième section présente les mesures expérimentales et dresse un bilan de l'avancement et des limites de cette expérience.

3.6.1 Description générale des antennes plasmoniques étudiées

Nous avons travaillé avec des antennes métalliques dont les dimensions sont de l'ordre du micron et qui peuvent être modélisées comme des cavités plasmoniques. La plupart des antennes étudiées ont été fabriquées dans notre laboratoire, mais nous avons également utilisé des antennes commerciales. Nous décrivons d'une façon générale ces antennes dans les deux sous-sections suivantes.

Fabrication des antennes

La fabrication d'antennes plasmoniques a été réalisée par Emmanuel Rousseau dans la salle blanche du service commun du Laboratoire Charles Coulomb et de l'Institut d'Électronique du Sud.

Ces antennes sont fabriquées dans de nombreuses géométries et dimensions, dont la Fig. 3.18 montre quelques exemples.

La technique de fabrication est la suivante :

1. dépôt d'une couche de PMMA sur un substrat (or, silicium ou verre).
2. création du motif d'antennes par lithographie électronique.
3. dépôt par évaporation d'une couche d'accroche de 5 nm de titane selon le substrat.
4. dépôt par évaporation d'une couche d'or de 20 nm d'épaisseur.
5. nettoyage de l'échantillon par acétone puis isopropanol pour enlever la couche de PMMA restant hors des motifs d'antennes.

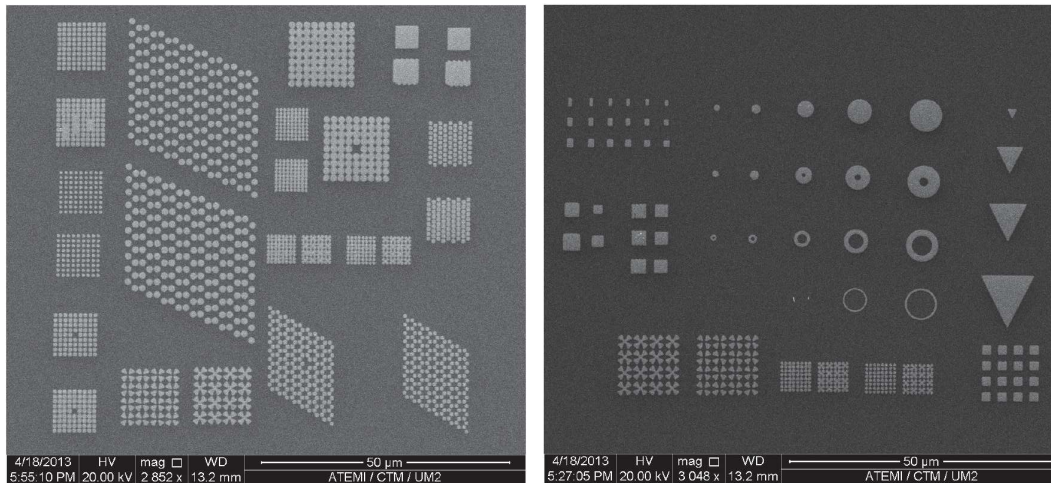


FIGURE 3.18 – Réseau d'antennes métalliques.

Ces antennes fixées au substrat seront ensuite recouvertes d'une couche fine de gélatine contenant des nanotubes.

Antennes plasmoniques commerciales

Les antennes commerciales utilisées sont des antennes prismatiques triangulaires de faible hauteur, en argent, recouvertes d'une couche de silice d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur. Le fournisseur nanoComposix les référence sous l'appellation *Resonant Silica Coated Silver Nanoplates*. Leur taille caractéristique varie entre 150 nm et 200 nm. Elles présentent une résonance maximum en extinction (caractérisée par le fournisseur) vers 1300 nm (*cf.* Fig. 3.19). Ces antennes sont conditionnées

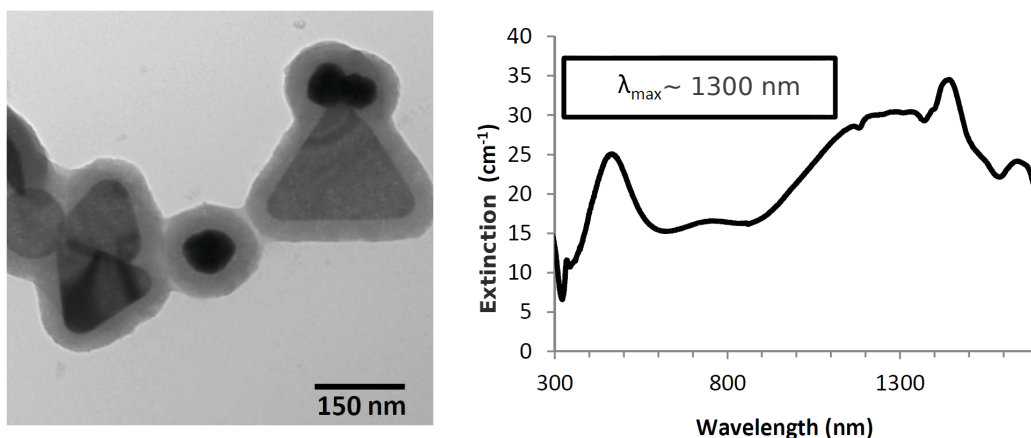


FIGURE 3.19 – Imagerie des antennes commerciales et caractérisation de leur absorption. D'après nanoComposix.

en phase aqueuse afin de pouvoir les déposer au dessus ou en dessous d'une couche de nanotubes.

3.6.2 Spectroscopie en champ sombre

Dans les sous-sections suivantes, nous présenterons dans un premier temps comment la résonance plasmon d'une antenne peut être déterminée à partir d'une expérience de diffusion et nous discuterons le principe de mesure de la spectroscopie en champ sombre. Dans un second temps, nous décrirons le dispositif expérimental que nous avons développé.

But et principe du champ sombre

Le but de la spectroscopie en champ sombre est de s'affranchir du fond parasite lié à la diffusion de la lumière incidente, c'est-à-dire d'effectuer une mesure sur un fond noir.

Dans toute mesure d'optique linéaire, l'expérimentateur est en effet confronté au problème de discrimination entre la réponse intrinsèque de l'échantillon et les réflexions ainsi que les diffusions du rayonnement excitateur. Le principe de la microscopie en champ sombre consiste à exclure du champ de détection du microscope le rayonnement incident transmis (en configuration en transmission) ou réfléchi (en configuration en réflexion). Pour ce faire, l'éclairage est conçu de façon à ce qu'il n'y ait pas de recouvrement entre l'angle solide d'excitation et l'angle solide de collection de l'objectif de microscope. Ceci nécessite l'utilisation d'un objectif de microscope particulier qui possède deux pupilles concentriques, comme schématisé sur la Fig. 3.20. L'échantillon est éclairé sous grands angles d'incidence par la pupille périphérique extérieure, en forme d'anneau. Ceci implique de travailler la forme du faisceau excitateur pour qu'il n'illumine que la pupille extérieure de l'objectif. La lumière diffusée par l'échantillon est quant à elle collectée sous faibles angles par la pupille centrale.

Nous utilisons la configuration en réflexion. Le schéma de la configuration en transmission est présenté car il permet de distinguer clairement le chemin des différents faisceaux lumineux. En effet, la configuration en réflexion par sa symétrie confond les chemins des faisceaux incidents et réfléchis.

La spectroscopie en champ sombre permet ainsi d'effectuer la détection d'un signal de diffusion sur fond noir. Elle permet ainsi de mesurer de très faibles signaux par rapport à une configuration classique en champ clair.

De la diffusion à la résonance plasmon

En travaillant en réflexion, le signal mesuré est directement proportionnel à la section efficace de diffusion (de l'antenne), moyennée sur l'ensemble des angles solides accessibles à l'objectif de microscope. En effet, le rayonnement incident est diffusé par l'antenne selon son diagramme d'émission. Ainsi, sous illumination à spectre large, comme c'est le cas avec une lampe à filament, la diffusion de l'antenne fait apparaître un pic aux longueurs d'ondes correspondantes à la, ou aux, résonances de l'antenne.

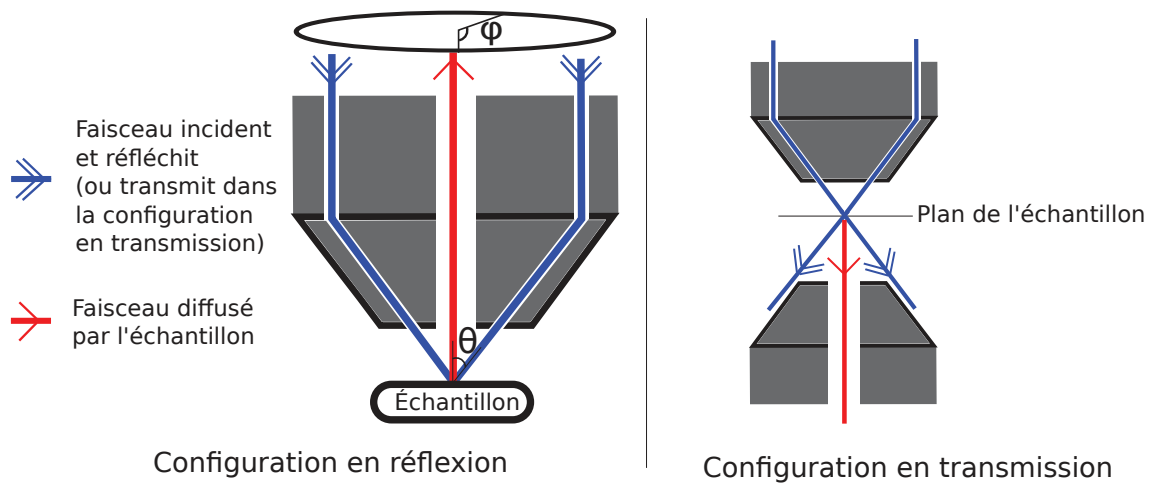


FIGURE 3.20 – Schéma de l'éclairage en champ sombre. A gauche : configuration en réflexion. A droite : configuration en transmission.

Remarquons que la mesure du spectre de diffusion d'une antenne plasmonique dépend de l'ouverture numérique de l'objectif de microscope [211, 212]. C'est-à-dire que la détermination des résonances de l'antenne par l'acquisition de spectres de diffusion, est limitée aux modes répondant à l'intervalle d'angles d'incidence θ défini par l'objectif (*cf.* Fig. 3.20). De plus, seuls les modes qui émettent en direction de la pupille centrale de collection seront détectés. Cela peut être un point positif dans le sens où nous retiendrons par cette expérience uniquement les antennes qui émettent dans une angle faible et en direction de l'objectif. Cette directionnalité est une caractéristique recherchée des antennes plasmoniques.

Voie optique

Nous décrivons ici les optiques de notre dispositif de spectroscopie en champ sombre, ainsi que le trajet optique des faisceaux lumineux d'excitation et de détection. Nous présentons ensuite en détail l'éclairage de Koehler.

Notre objectif de microscope à champ sombre est un Nikon TU Plan Fluor semi-apochromatique, de grossissement $\times 100$, d'ouverture numérique $ON=0.90$ (référence TU Plan Fluor BD 100X/0.90). La distance de travail de l'objectif est de 1mm. Il n'existe malheureusement pas d'objectif de microscope à champ sombre optimisé pour le proche infra-rouge. Parmi les objectifs commerciaux disponibles, celui-ci possède l'intensité transmise entre 900 nm et 1600 nm la plus élevée. Cette intensité transmise est néanmoins assez faible, de l'ordre de 30%.

Cet objectif est au cœur du dispositif de spectroscopie en champ sombre en réflexion, schématisé sur la Fig. 3.21, que nous avons intégralement développé.

La lumière diffusée par l'échantillon est collimatée par l'objectif Nikon puis séparée

3.6. FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES ANTENNES PLASMONIQUES PAR SPECTROSCOPIE EN CHAMP SOMBRE

de la voie d'excitation par la séparatrice (S1) 50 :50 dans le proche infra-rouge. Cette lumière est dirigée vers le spectromètre Acton SP2300 (décrit en détail dans la partie 3.7.1) pour en analyser le spectre, ou bien vers une caméra CCD silicium pour procéder à de l'imagerie.

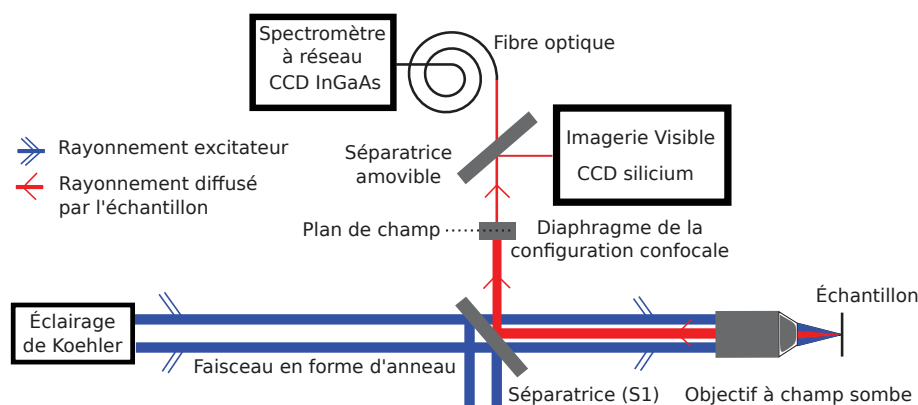


FIGURE 3.21 – Schéma de la partie optique de l'expérience de champ Sombre.

Sur le trajet de détection, est placé un diaphragme dans le plan conjugué avec d'une part le plan de l'échantillon et d'autre part la facette d'entrée de la fibre optique menant au spectromètre. Ce diaphragme est dit « de champ » et son rôle est double.

Premièrement, il joue le rôle de *pinhole* de la configuration confocale. En effet, ce diaphragme limite la profondeur de champ du microscope en sélectionnant un plan perpendiculaire à l'axe optique, dans lequel on place l'échantillon. Il limite également la surface observable et effectue ainsi une sélection spatiale dans le plan de l'échantillon, comme le montre la Fig. 3.23. Ces deux effets augmentent le rapport signal sur bruit pour la détection du spectre de diffusion d'une nano-antenne.

Deuxièmement, il limite la lumière parasite provenant des réflexions et diffusions sur toutes les optiques. En particulier, il supprime la très forte réflexion de la face arrière du microscope. Le diaphragme de champ a donc également le rôle important de réduire la pollution lumineuse.

Nous en venons à la description des propriétés de l'éclairage de Koehler (représenté en un bloc sur la Fig. 3.21 pour plus de clarté et détaillé sur la Fig. 3.22), que sont :

- un éclairage uniforme de l'échantillon.
- une localisation aisée du plan dit de champ (*cf.* Fig. 3.21), conjugué avec le plan de l'échantillon.
- une localisation aisée du plan dit d'ouverture (*cf.* Fig. 3.22), conjugué avec le plan focal arrière de l'objectif, où doit être placé le masque formant l'éclairage en anneau de la pupille extérieure de l'objectif.

Le but de l'éclairage de Koehler, dont une représentation est donnée sur la Fig. 3.22, est d'obtenir un éclairage uniforme de l'échantillon. Pour ce faire, la lampe à filament est imagée à l'infini par le système (L_1, L_2, L_3, L_4 , objectif), de sorte qu'aucune trace

de sa géométrie n'apparaisse dans le plan de l'échantillon. Cette caractéristique de l'éclairage de Koehler est primordiale pour obtenir la réponse d'une antenne métallique. En effet, une variation d'intensité incidente dans le plan de l'antenne se répercute dans la proportion des modes de surface excités. L'interprétation quantitative des spectres de diffusion est alors faussée. Plus précisément, si certains angles φ ou θ d'éclairage (représentés sur la Fig. 3.20) sont privilégiés, la réponse spectrale de l'antenne est privilégiée pour certains vecteurs d'onde, au détriment des autres. L'éclairage de Koehler est donc parfaitement adapté pour le champ sombre, et ce également pour une seconde raison. Il permet de déterminer aisément le plan dans lequel doit être placé le masque modelant en anneau l'éclairage incident. En effet, par construction, le plan focal arrière de l'objectif de microscope est conjugué avec un plan dit « d'ouverture ». Ce dernier se trouve au niveau de L2 sur la Fig. 3.22. Tout objet sur ces plans possède une image projetée à l'infini en aval de l'objectif. Ainsi l'image d'un masque placé dans le plan d'ouverture n'apparaît pas dans le plan de l'échantillon. L'effet du masque dans le plan de l'échantillon est uniquement une réduction de l'intensité lumineuse et la restriction de l'intervalle des angles θ d'éclairage. Le plan d'ouverture est donc le plan idéal dans lequel placer le masque qui forme l'anneau d'éclairage de la pupille extérieure de l'objectif.

La Fig. 3.22 montre la simulation, avec un logiciel de tracé de rayons (logiciel Zemax), de l'éclairage de Koehler que nous avons mis en place. Ce logiciel possède une base de données contenant les informations relatives à la majorité des optiques commerciales. L'optimisation de l'image du masque formant l'anneau sur la face arrière de l'objectif à champ sombre pour une longueur d'onde à $1.55 \mu\text{m}$, permet de déterminer quelles lentilles sont optimales :

- L1 : Doublet achromatique, 50.8 mm de diamètre, 75 mm de distance focale, traité anti-reflets visible. Référence Thorlabs AC508-075-C-ML.
- L2 : Achromat Proche Infrarouge, 50 mm de diamètre, 150 mm de distance focale, traité anti-reflets NIR. Référence Edmund optics ACh-NIR 50×150 NIR-I.
- L3 : Achromat Proche Infrarouge, 50 mm de diamètre, 200 mm de distance focale, anti-reflets traité NIR. Référence Edmund optics ACh-NIR 50×200 NIR-II.
- L4 : Doublet achromatique, 50.8 mm de diamètre, 750 mm de distance focale, traité anti-reflets visible. Référence Thorlabs AC508-750-A-ML.

Les positions des lentilles et du masque sont aussi optimisées lors de la simulation.

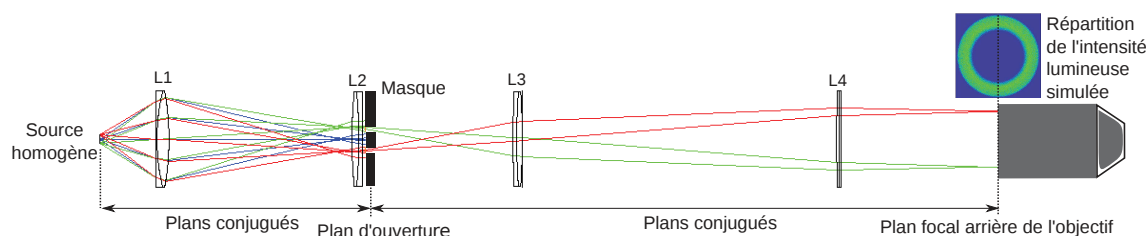


FIGURE 3.22 – Simulation du trajet des faisceaux lumineux au sein de l'éclairage de Koehler et de leur répartition géométrique en forme d'anneau dans le plan focal arrière du microscope.

3.6.3 Mesures expérimentales

Le dispositif expérimental de champ sombre et le principe de mesure étant décrits, nous présentons maintenant les mesures expérimentales réalisées. Celles-ci ont pour but de caractériser par spectroscopie en champ sombre des antennes sub-micrométriques en or, déposées sur substrat de verre. Le choix d'un substrat de verre est motivé par la transparence de ce matériau, qui minimise les réflexions parasites et permet une caractérisation optimale des antennes.

Imagerie en champ sombre

Nous avons tout d'abord la possibilité de réaliser de l'imagerie en dirigeant la lumière provenant de l'échantillon vers la CCD silicium à l'aide de la séparatrice amovible (*cf.* Fig. 3.21). Deux configurations sont accessibles :

- en champ clair sans le masque d'ouverture de la Fig. 3.22
- en champ sombre avec le masque d'ouverture de la Fig. 3.22

La Fig. 3.23 montre une image d'un réseau d'antennes triangulaires dans ces deux configurations. On y observe les bords du diaphragme de champ qui permet de restreindre la zone observée sur l'échantillon. On observe en champ sombre l'image

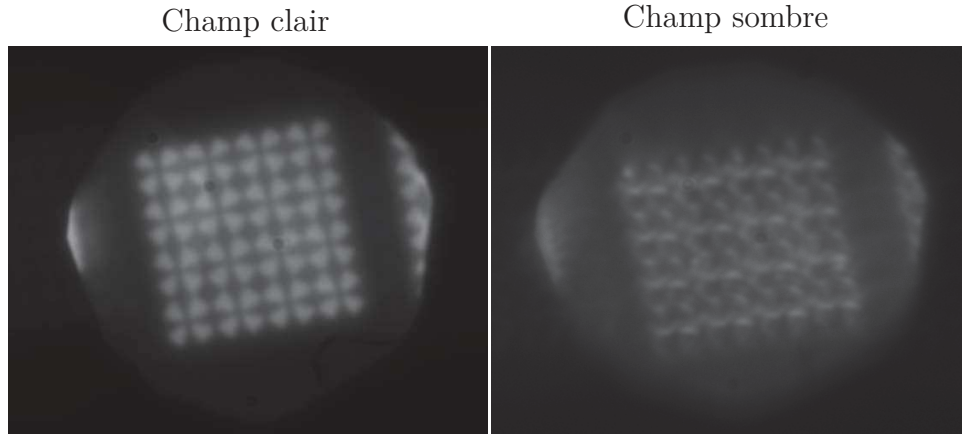


FIGURE 3.23 – Sélection spatiale d'une antenne en champ clair et en champ sombre.

complémentaire du champ clair. Le champ clair permet de visualiser les faces planes du réseau d'antennes triangulaires. En revanche, l'image en champ sombre est formée par les diffusions de l'illumination incidente par les bords des antennes.

Cet effet est davantage visible sur la Fig. 3.24 présentant uniquement l'image en champ sombre, pour laquelle le diaphragme de champ est fortement ouvert. On y observe plusieurs motifs d'antennes. Concentrons-nous sur le réseau d'antennes triangulaires en bas à droite sur cette image. La zone repérée par l'ovale tireté rouge sur la Fig. 3.24 est un défaut du réseau d'antennes. Une surface plane d'or s'est formée sur cette zone du réseau. Cette surface plane est très peu diffusante et elle apparaît foncée en imagerie de champ sombre. On observe la différence avec le réseau identique mais sans défaut, à gauche de la Fig. 3.24. On observe également le même phénomène sur les disques d'or encadrés en haut à gauche de l'image. De même pour les carrés d'or en haut à droite. Les parties centrales de ces motifs n'apparaissent

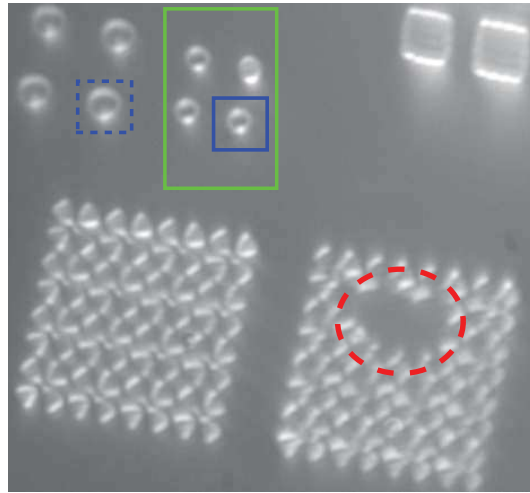


FIGURE 3.24 – Imagerie en champ sombre d’une série d’antennes en or sur substrat de verre.

pas en imagerie en champ sombre, alors qu’elles sont clairement visibles en champ clair (non montré ici).

La différence d’intensité et de netteté entre les images des deux Fig. 3.23 et 3.24, est due à l’utilisation de deux optiques différentes pour collecter le rayonnement de l’échantillon vers la caméra CCD. Une séparatrice (référéncée sous le terme « Séparatrice amovible » sur la Fig. 3.21) est utilisée pour la Fig. 3.23, tandis qu’un miroir la remplace pour la Fig. 3.24. L’utilisation de la séparatrice est privilégiée dans la phase de calibration de l’expérience puisqu’elle permet une mesure simultanée en imagerie et en spectroscopie. Cependant, en plus de diminuer l’intensité reçue par les appareils de mesure, elle perturbe l’allure des spectres de diffusion et crée de multiples images de l’échantillon par réflexions internes. Il en résulte l’aspect flouté sur les images de la Fig. 3.23.

Spectroscopie en champ sombre

Pour présenter des spectres de diffusion, nous définissons la quantité

$$\text{Diffusion} = \frac{I - I_{\text{back}}}{I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}} \quad (3.41)$$

où

- I_{back} est obtenu en éclairant une surface de verre. C’est un spectre permettant de supprimer le fond de lumière ambiant dans la salle ainsi que les réflexions et diffusions sur les optiques. Il est automatiquement soustrait de chaque mesure par le programme Winspec qui commande l’acquisition de spectres.
- I_{ref} est obtenu par l’éclairage d’un plan d’or rugueux déposé par évaporation. C’est un spectre de référence qui permet de s’affranchir des variations spectrales de l’intensité de notre lampe à filament.
- I est le spectre obtenu en éclairant une antenne en or sur fond de verre.

3.6. FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES ANTENNES PLASMONIQUES PAR SPECTROSCOPIE EN CHAMP SOMBRE

D'après cette définition, la quantité Diffusion permet d'obtenir un signal lié à la dimension finie de l'antenne. En effet, on divise la réponse d'une surface sub-micrométrique d'or par la réponse d'un plan d'or infini.

Avant de présenter les mesures expérimentales des quantités définies ci-dessus, on décrit le protocole de mesure de I_{back} , I_{ref} et I :

- déplacement de l'échantillon pour observer le plan de verre,
- focalisation sur le plan de verre à l'aide de la CCD et enregistrement de I_{back} ,
- déplacement de l'échantillon pour observer le plan d'or servant de référence,
- focalisation sur le plan d'or à l'aide de la CCD et enregistrement d'un spectre de référence $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$,
- déplacement de l'échantillon afin de retrouver une antenne dans le champ du microscope,
- focalisation sur l'antenne à l'aide de la CCD et mesure de $I - I_{\text{back}}$.

La distance objectif-échantillon est contrôlée à chaque mesure à l'aide d'une platine dont la précision sur la lecture de la position absolue est de $10 \mu\text{m}$. On estime que cette distance est différente à quelques microns près pour chaque spectre I , I_{ref} et I_{back} .

Remarquons que les variations d'ouverture du diaphragme, permettant de sélectionner une partie du champ de l'échantillon (*cf.* Fig. 3.23), modifient fortement la quantité de lumière parvenant au spectromètre. Ainsi, à une ouverture de diaphragme doit correspondre un cycle de mesure I_{back} , I_{ref} et I .

Nous présentons sur la Fig. 3.25 les spectres $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$, $I - I_{\text{back}}$ et le spectre de diffusion associé, défini par la quantité (3.41). L'antenne observée lors de la mesure de $I - I_{\text{back}}$ est un disque en or de rayon $\sim 300 \text{ nm}$, repéré par le carré en trait plein sur la Fig. 3.24.

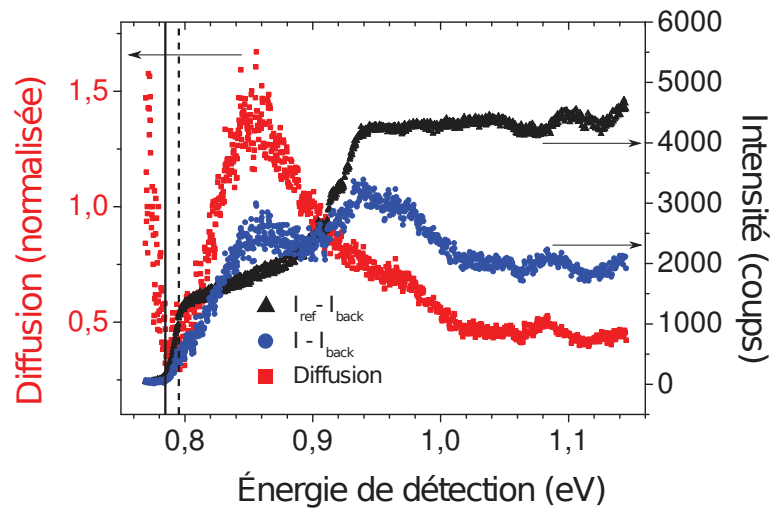


FIGURE 3.25 – Spectre $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$ (triangles noirs) mesuré sur un plan d'or, et spectre $I - I_{\text{back}}$ (rond bleus) et le spectre de diffusion associé (carrés rouges) mesuré sur une antenne disque de rayon $\sim 300 \text{ nm}$.

Le spectre de référence $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$ est le spectre de la lampe à filament diffusé par le plan d'or infini. L'intensité de ce spectre est d'environ 4000 coups en 5 s (800 coups par seconde) pour l'intervalle d'énergie [0.94; 1.2] eV et elle chute pour les énergies inférieures. Ces variations sont, en majeure partie, celles du spectre intrinsèque de la source. En revanche, le signal chute drastiquement à partir de 0.795 eV (représenté par la ligne verticale tiretée sur la Fig. 3.25) et approche une intensité nulle à partir de 0.785 eV (représenté par la ligne verticale pleine). Cette chute du signal est dû à la coupure du détecteur, les données dans cette région doivent donc être ignorées.

Le spectre $I - I_{\text{back}}$ de l'antenne disque est composé d'un fond moyen à environ 2000 coups. Sur ce fond apparaissent deux pics principaux aux énergies 0.85 eV et 0.95 eV, dont les amplitudes sont d'environ 1000 coups au dessus du niveau moyen. Un troisième pic se dégage du fond, de seulement 200 coups à l'énergie 1.09 eV. Ce spectre contient les variations spectrales de la source et il est nécessaire de le normaliser.

Le résultat de la normalisation de $I - I_{\text{back}}$ par $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$ constitue le spectre de diffusion, tracé sur la Fig. 3.25 avec sa propre échelle. Le fond moyen de ce spectre est d'environ 0.5 ce qui signifie que le plan d'or de référence est globalement plus diffusif que le plan de verre sur laquelle repose l'antenne. L'amplitude de l'extremum à 0.85 eV atteint 1. Les deux autres extrema identifiés sur le spectre non normalisé sont décalés aux énergies 0.97 eV et 1.08 eV après normalisation. Leurs amplitudes sont seulement de l'ordre de 0.1 au dessus du niveau moyen.

Remarquons que le niveau de signal augmente brutalement pour les énergies inférieures à 0.795 eV. Ceci est un artefact introduit lors de la normalisation et il est le résultat de la coupure du détecteur.

Il semble qualitativement clair, après la description de la Fig. 3.25, qu'une résonance de l'antenne soit observée à 0.85 eV. En revanche, une interprétation quantitative de ces spectres nécessite certaines précautions. En particulier, on anticipe que la chromaticité de l'objectif affecte sensiblement le spectre de diffusion.

Pour examiner l'impact de la chromaticité de l'objectif, nous avons observé en temps réel, au spectromètre, le spectre $I_{\text{ref}} - I_{\text{back}}$ de la lampe à filament. Des variations non négligeables de l'allure de ce spectre sont induites par des variations de la distance objectif-échantillon de l'ordre du micron. Plus précisément on remarque que le maximum d'intensité du spectre de référence se déplace vers les courtes longueurs d'onde à mesure que l'on diminue la distance objectif-échantillon. Ceci en restant dans le régime conduisant à une image relativement nette du plan d'or sur la CCD. Cet effet de « vague spectrale » provient de la chromaticité de l'objectif : les courtes longueurs d'onde sont focalisées à une distance plus proche de l'objectif par rapport aux grandes longueurs d'onde. Les variations de la distance objectif-échantillon entraînent alors une collection préférentielle de ces différentes longueurs d'ondes réfléchies sur la surface de verre.

Pour illustrer les effets de la chromaticité de l'objectif sur les spectres de diffusion d'antennes, on présente sur la Fig. 3.26 deux spectres de diffusion de l'antenne disque précédemment étudiée. Ces deux spectres correspondent à deux mesures successives de I , I_{ref} et I_{back} . Le second cycle est volontairement biaisé en défocalisant l'objectif de quelques microns lors de l'acquisition du spectre I_{ref} . Pour cela, on a modifié

la mise au point de l'objectif après l'avoir ajustée à l'aide de la CCD. Le spectre

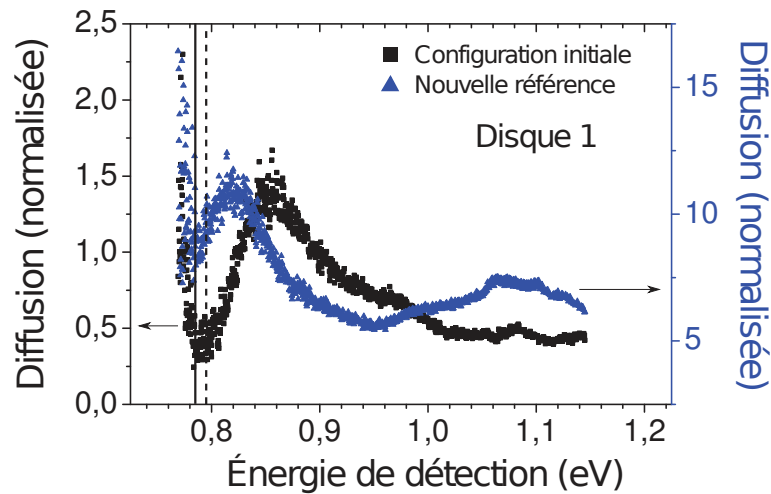


FIGURE 3.26 – Influence de la focalisation et de la normalisation sur l'allure du spectre « Disque 1 ».

de diffusion obtenu dans la configuration dite initiale est celui déjà présenté sur la Fig. 3.25. Le second spectre est différent du premier, tant en amplitude qu'en fond (pente et niveau moyen) et en position des extrema. En particulier, le pic principal identifié à 0.85 eV dans la configuration initiale est décalé à 0.81 eV. Ces différences proviennent du biais introduit dans la nouvelle référence. L'effet de « vague spectrale » introduit les variations observées sur la Fig. 3.26 au point de déplacer les maxima des spectres de diffusion.

Notons que la défocalisation volontaire de l'objectif, de quelques microns, lors de l'enregistrement du spectre de référence biaisé, est réalisée de façon à toujours distinguer les défauts du plan d'or à l'aide de la CCD. Cet exemple n'est donc pas celui d'une situation extrême de défocalisation mais celui d'une situation limite liée à la précision du contrôle de la focalisation.

La description de ces différents spectres a fait apparaître deux problèmes critiques qu'il est difficile de contourner :

- la chromaticité de l'objectif qui induit des variations dans les spectres bruts en fonction de la distance objectif-échantillon,
- la difficulté en optique linéaire d'obtenir un spectre de référence pour la normalisation des spectres.

Ces deux points sont liés entre eux et limitent l'interprétation quantitative des données. Du point de vue imagerie, une image nette dans le visible ne garantit pas une focalisation correcte aux longueurs d'ondes des télécommunications. Tandis que du point de vue spectroscopique, les variations de la distance objectif-échantillon induisent une déformation du spectre et ne permettent pas de définir un critère de focalisation tel que par exemple, maximiser le niveau de signal. Dans les deux cas, la reproductibilité de l'ajustement de la distance objectif-échantillon à l'aide de la platine à déplacement micrométrique est faible. Ceci implique que des mesures successives peuvent être comparées seulement si elles appartiennent au même cycle

de mesure de I_{ref} et I_{back} . De plus, il est nécessaire que la focalisation ne soit pas modifiée entre deux acquisitions de I .

Cependant, dans le cadre de ces dernières conditions, notre expérience permet la mesure de spectres de diffusion interprétables qualitativement. Cela nous offre la possibilité d'améliorer par le futur le protocole de mesure afin de converger vers une interprétation quantitative des spectres.

Afin de contraindre davantage l'aspect qualitatif de l'interprétation des spectres de diffusion, nous avons étudié une série de trois types d'antennes disques, de rayons différents :

- Disque 1 de rayon ~ 300 nm, repéré par le carré en trait plein sur la Fig. 3.24.
- Disque 2 de rayon ~ 450 nm, repéré par le carré en tirets sur la Fig. 3.24.
- Disque 3 de rayon ~ 900 nm, hors champ sur la Fig. 3.24.

La Fig. 3.27(a) présente le spectre d'ensemble des 4 antennes de type « Disque 1 » repérées par le rectangle sur la Fig. 3.24. Ce spectre est superposé en double échelle au spectre intitulé « Disque 1 » que nous avons déjà commenté. Les deux

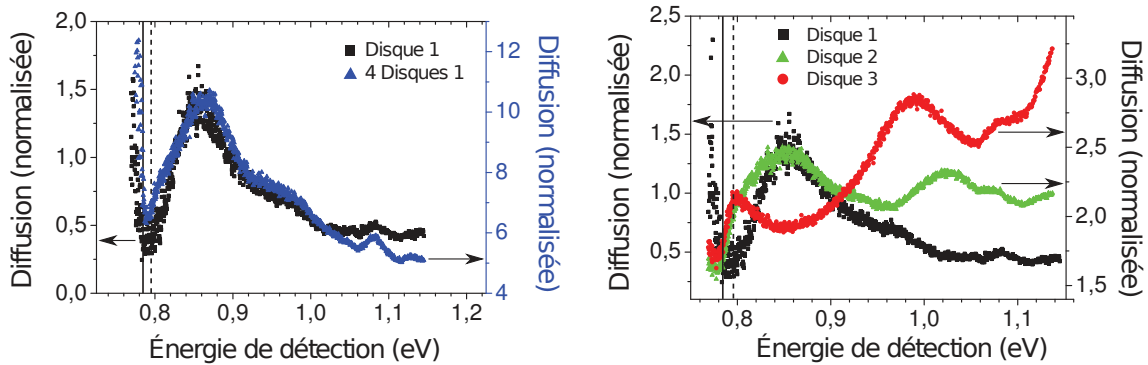


FIGURE 3.27 – (a) Spectre de diffusion en champ sombre d'un disque et de quatre disques de 300 nm de rayon. (b) Spectre de diffusion en champ sombre d'antennes disques de trois diamètres différents.

spectres ont une allure similaire, en particulier en ce qui concerne l'énergie des 3 extrema. L'amplitude du signal sur le spectre d'ensemble des 4 antennes est environ 4 fois plus grande que celle du spectre d'une seule de ces antennes. Il semble donc, d'une part que le signal provienne bien des antennes, et d'autre part, que de placer plusieurs antennes identiques dans le champ de mesure soit un moyen efficace d'augmenter le niveau de signal.

La Fig. 3.27(b) présente les spectres de diffusion des trois antennes disques individuelles listées ci-dessus. Le spectre de l'antenne « Disque 1 » a déjà été commenté lors de la description de la Fig. 3.25. On observe pour les deux autres spectres un signal complexe présentant plusieurs extrema.

En ce qui concerne le spectre de l'antenne « Disque 2 », le fond de signal est d'environ 2 et on distingue deux pics à 0.84 eV et 1.03 eV, d'amplitude environ égale à 0.2.

Enfin, en ce qui concerne le spectre de l'antenne « Disque 3 », il est difficile de

définir le nombre d'extrema. En effet, le niveau de signal augmente brusquement sur les bords de la plage de mesure. Cette allure laisse paraître le signe de deux extrema aux environs de 0.80 eV et 1.15 eV. Au centre de cette plage de mesure, on observe un extremum à 0.99 eV. Ces mesures seules ne suffisent pas à déterminer l'origine physique des extrema des spectres de ces antennes. Cependant, ayant pris les précautions précédemment définies, permettant de comparer différents spectres, il est clair que les spectres varient d'une antenne à l'autre. En particulier en ce qui concerne l'énergie des extrema. On peut émettre l'hypothèse que les extrema observés correspondent aux résonances des antennes, dont l'énergie varie en fonction de la dimension de l'antenne. Cependant des preuves supplémentaires doivent être fournies pour appuyer cette hypothèse. Il faut pour cela aboutir à une méthode d'acquisition qui permette des études quantitatives.

La solution évidente aux problèmes de chromaticité de l'objectif est l'acquisition d'un nouvel objectif de microscope plus adapté. Malheureusement, aucun objectif à champ sombre achromatique aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique n'est commercialisé. Nous avons également considéré d'enregistrer le spectre de référence sur la surface de verre (hors champ d'antenne) pour minimiser les déplacements. Cependant, lors des essais, le spectre I_{ref} était alors trop faible en intensité et le spectre normalisée était de fait très bruité.

Des acquisitions de spectres de diffusion en champ clair ont également été réalisées sur ces antennes sur substrat de verre, en profitant de la transparence du verre. Cependant le signal venant de l'antenne est trop faible devant le signal venant du substrat (réflexions et diffusions parasites) pour induire des variations significatives de l'intensité mesurée.

Une technique que nous envisageons est l'acquisition de deux spectres consécutifs d'antennes, dans des polarisations linéaires orthogonales, pour pallier à l'étape de normalisation du signal. Cependant cela nous priverait d'études en polarisation du signal des antennes, qui permettraient d'observer la signature d'antennes anisotropes. Tous ces travaux sont en cours. Nous comptons progresser sur le protocole d'acquisition des spectres de diffusion pour converger vers une interprétation quantitative des spectres.

3.7 Expérience de micro-photoluminescence

Nous allons maintenant présenter l'expérience de micro-photoluminescence, elle aussi entièrement développée au cours de cette thèse. Elle permis d'une part de caractériser les nanotubes de carbone à l'échelle de l'objet unique, et d'autre part d'étudier la luminescence de ces émetteurs en présence d'antennes plasmoniques. Dans un premier temps nous présentons le dispositif expérimental. Dans un second temps nous présenterons la caractérisation des nanotubes à travers des études sur des ensembles puis sur objet unique.

3.7.1 Dispositif expérimental

Voie Optique

Nous allons commencer par introduire le dispositif expérimental dans son ensemble, puis nous décrirons les différentes parties qui le composent, une à une, dans les sous-sections suivantes.

La Fig. 3.28 schématise notre dispositif expérimental de micro-photoluminescence. Nous disposons des sources lasers listées dans le paragraphe **Lasers** de la partie

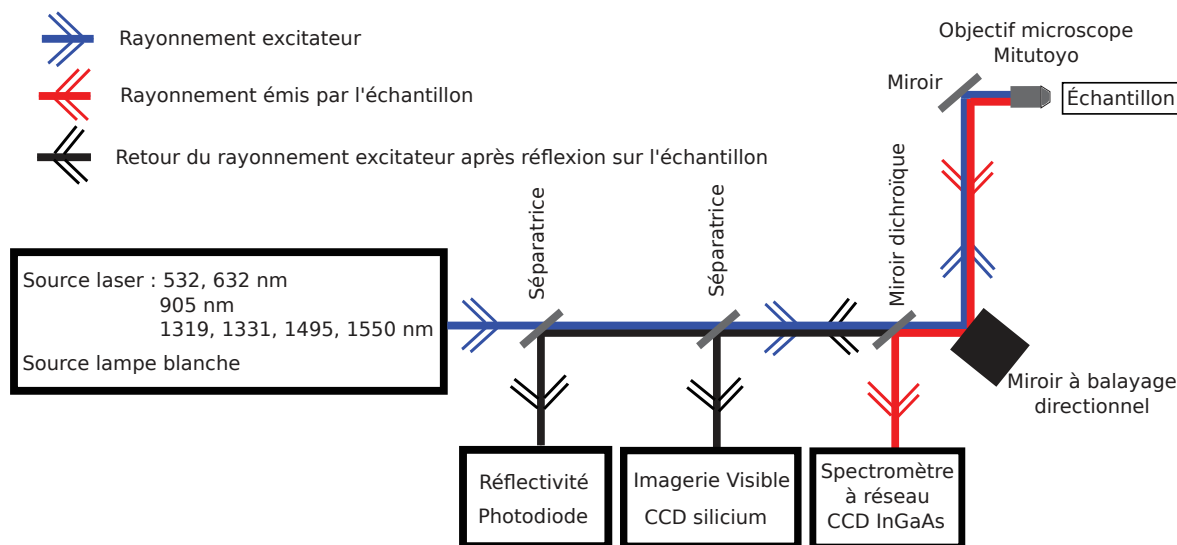


FIGURE 3.28 – Schéma de la partie optique de l'expérience de μ PL

2.2.2 et également répertoriées sur la Fig. 3.28. Ces faisceaux lasers sont focalisés sur l'échantillon par un objectif Mitutoyo M plan Apo-chromatique. Cette objectif est spécialement conçu pour le domaine proche infra-rouge. Il possède un grossissement $\times 100$, une ouverture numérique $NO=0.7$ et une focale de 2 mm avec une distance de travail de 10 mm (référence 100X Mitutoyo Plan Apo NIR HR).

La collection du signal de l'échantillon est effectuée par l'objectif Mitutoyo, c'est-à-dire que nous travaillons dans une configuration en réflexion. Le signal provenant de l'échantillon est séparé des lasers excitateurs et dirigé vers le spectromètre à l'aide d'un miroir dichroïque DMSP1000. Ce dernier réfléchit les longueurs d'ondes supérieures à 1000 nm.

En parallèle à ce spectromètre sont installées une caméra CCD en silicium permettant de réaliser l'imagerie visible de la surface de l'échantillon, ainsi qu'une photodiode qui mesure l'intensité de la réflexion du laser. Cette dernière procure une mesure de la réflectivité de l'échantillon. Un protocole de mesure de la réflectivité en utilisant la caméra CCD a également été mis en place.

Spectromètre

Notre spectromètre est un modèle Acton SP2300 comportant trois réseaux dont les propriétés sont les suivantes :

- Réseau 1 : 150 traits par mm, blazé à $1.2 \mu\text{m}$.

- Réseau 2 : 300 traits par mm, blazé à $2\ \mu\text{m}$.
- Réseau 3 : 600 traits par mm, blazé à $1.6\ \mu\text{m}$.

La distance focale f du spectromètre est 300 mm, avec une pupille d'entrée de diamètre $D = 39\ \text{mm}$. L'ouverture relative ou le nombre d'ouverture (NO) du spectromètre est donc :

$$\text{NO} = \frac{f}{D} = 6.7 \quad (3.42)$$

Le réseau du spectromètre disperse la lumière sur une barrette CCD linéaire InGaAs de 1024 pixels par 1 pixel. Les pixels sont des rectangles de $25\ \mu\text{m}$ dans l'axe de la barrette et $50\ \mu\text{m}$ dans l'axe perpendiculaire. Les réseaux 1, 2 et 3 du spectromètre permettent respectivement de disperser la lumière sur un intervalle de 530 nm, 254 nm et 113 nm.

L'image du spot d'excitation est relayée vers le spectromètre par le système {objectif, dispositif de déplacement du point de focalisation (*cf.* Fig. 3.29), miroir dichroïque}, puis elle est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre par une lentille. Nous allons déterminer les caractéristiques de cette lentille.

Le critère de sélection de la lentille est basé sur la taille $\delta r|_{\text{InGaAs}}$ de l'image de la pupille arrière du microscope formée sur la barrette InGaAs. La valeur maximale de $\delta r|_{\text{InGaAs}}$ doit être inférieure à la hauteur d'un pixel : $\delta r|_{\text{InGaAs}} < 50\ \mu\text{m}$. Puisque le spectromètre possède un grossissement de 1, $\delta r|_{\text{InGaAs}}$ est égale à la taille de l'image $\delta r|_{\text{fente}}$ sur la fente du spectromètre. Notre critère est donc finalement $\delta r|_{\text{fente}} < 50\ \mu\text{m}$.

Pour déterminer quelle lentille permet de respecter ce critère, nous avons simulé à l'aide du programme Zemax, la quantité $\delta r|_{\text{fente}}$ pour plusieurs lentilles commerciales. Et ce aux trois longueurs d'ondes test : 1300 nm, 1550 nm et 1600 nm. Utiliser ces trois longueurs d'onde lors de la simulation permet de contrôler les aberrations chromatiques introduites par la lentille devant le spectromètre. De plus, nous avons suivi pour chaque lentille simulée et chaque longueur d'onde, les variations de la taille de l'image pour des faisceaux incidents légèrement divergents (pupille du microscope en tant qu'objet réel à 5m de la lentille) et légèrement convergent (pupille du microscope en tant qu'objet virtuel à 5m de la lentille). Ceci permet de simuler la répercussion d'un léger dérèglement des optiques qui affecterait le parallélisme du faisceau en provenance de l'objectif. Notre critère pour ces cas convergent et divergent est toujours que la taille de l'image de l'échantillon soit inférieure à un disque de $50\ \mu\text{m}$.

Nous avons ainsi sélectionné la lentille AC254-35-C-ML traitée pour le proche infrarouge. La projection de la pupille du microscope (dans le cas d'un faisceau parallèle) sur cette lentille est de 3 mm tandis que le diamètre de la lentille est de 25.4 mm. Seule la partie centrale de cette lentille est utilisée et les aberrations géométriques sont minimisées. Le NO correspondant est alors 11.6, ce qui est supérieur à celui du spectromètre. Le spectromètre étant plus ouvert que la lentille de focalisation, l'observation éventuelle d'artefacts par réflexions multiples au sein du spectromètre est réduite.

Mécanisme de déplacements micrométriques

Dans cette sous-section sont présentés les mécanismes de déplacements micrométriques utilisés pour déplacer l'objectif de microscope, l'échantillon, et le point de focalisation des lasers dans le plan de l'échantillon.

Dans notre dispositif, l'échantillon est fixe suivant l'axe z défini sur la Fig. 3.29. C'est l'objectif de microscope qui est déplacé selon cet axe pour effectuer la mise au point. Les déplacements grossiers, de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, sont effectués avec une platine de translation tandis que les déplacements fins sont effectués avec une platine piézoélectrique de la marque Piezosystem Jena. Les déplacements que permet cette platine sont précis à $0.01\ \mu\text{m}$, sur un intervalle de $400\ \mu\text{m}$.

Pour permettre des déplacements dans le plan de l'échantillon (plan (Oxy)), nous utilisons deux stratégies différentes. Pour les déplacements grossiers, nous déplaçons l'échantillon à l'aide de platines micrométriques (*cf.* Fig. 3.29) dont la précision est d'une dizaine de microns. Pour les déplacements fins, c'est le spot d'excitation qui est translaté en modifiant l'angle du trajet lumineux par rapport à l'axe optique. Ceci est effectué en amont de l'objectif à l'aide d'un miroir à balayage directionnel (*steering mirror* en anglais) de série FSM-300 de marque Newport. Le trajet lumineux en amont de l'objectif est centré sur la pupille arrière de l'objectif pour tout angle d'incidence grâce au système à double lentille illustré sur la Fig. 3.29. Ce système optique conjugue la pupille de l'objectif au plan du miroir directionnel. Remarquons que le trajet des faisceaux lumineux est incliné par rapport à l'axe optique uniquement entre le miroir directionnel et l'échantillon. Il reste parallèle à l'axe optique entre le miroir à balayage directionnel et les systèmes de mesure (spectromètre et caméra visible). Le miroir directionnel, contrôlé par ordinateur, a

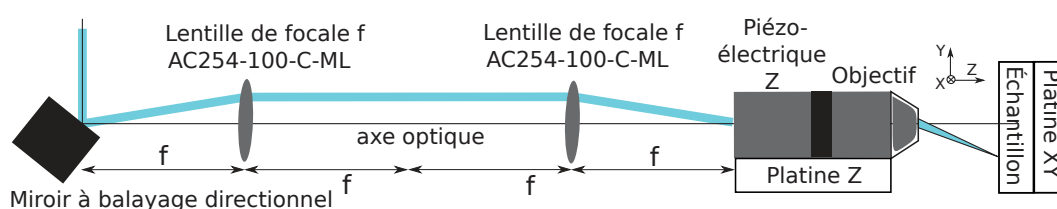


FIGURE 3.29 – Schéma du dispositif de déplacement du point de focalisation sur l'échantillon.

une électronique dont le pas de tension de $1\ \text{mV}$ se répercute par un déplacement d'environ $7\ \text{nm}$ sur l'échantillon. L'intervalle de tension supporté de $20\ \text{V}$ permet ainsi d'explorer une surface de $140\ \mu\text{m}$ par $140\ \mu\text{m}$ sur l'échantillon. Cependant les aberrations de sphéricité de l'objectif sous grand angle d'incidence déforment le point de focalisation. On définit l'angle maximal de mesure par l'angle à partir duquel l'intensité focalisée au niveau de l'échantillon commence à diminuer. Cet angle maximal délimite une surface utile de $50\ \mu\text{m}$ par $50\ \mu\text{m}$, centrée sur le point de focalisation sous angle d'incidence nulle.

Programme pour la réalisation de carte de photoluminescence et de réflectivité

La possibilité de parcourir l'échantillon à l'échelle sub-micrométrique offre l'opportunité de réaliser des cartes de photoluminescence et de réflectivité. Pour cela, un programme LabView a été écrit par Emmanuel Rousseau afin de manipuler de façon automatisée le miroir à balayage directionnel. Il permet également d'enregistrer une mesure à chaque pas effectué lors du parcours de l'échantillon. La figure 3.30 montre l'interface du programme. La zone à parcourir, ainsi que le pas entre chaque point

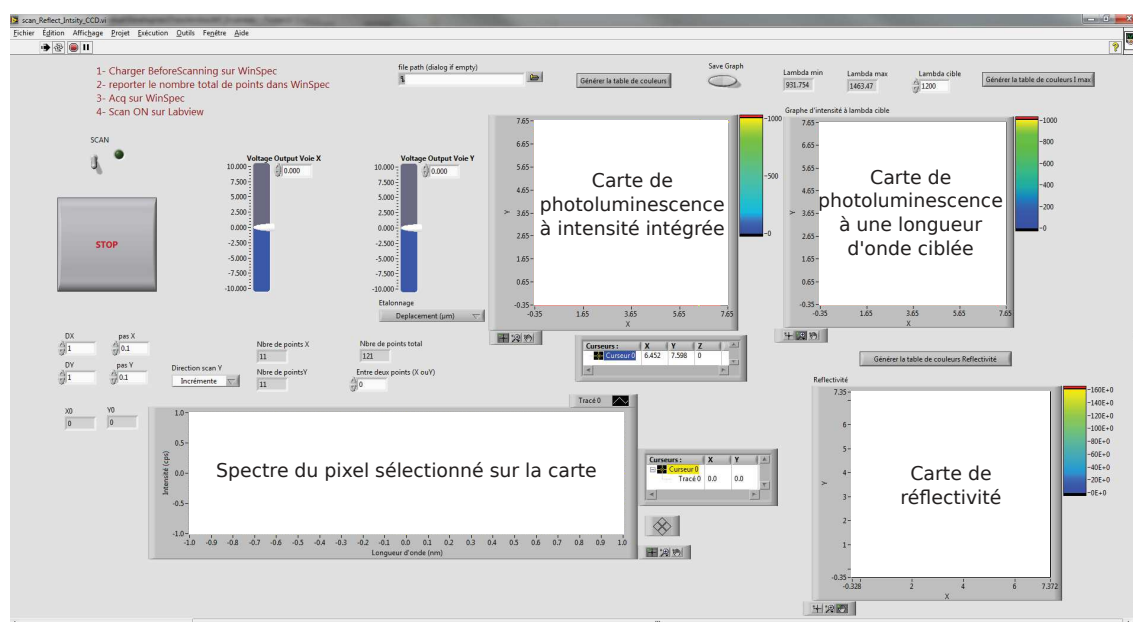


FIGURE 3.30 – Programme pour la réalisation de carte de photoluminescence et de réflectivité.

de mesure, sont définis à partir de l'interface LabView. Les paramètres d'intégration des spectres de photoluminescence, par exemple le temps d'intégration ou le centrage de la plage spectrale de détection, sont contrôlés indépendamment du programme LabView. Ils sont réglés depuis Winspec, le programme contrôlant le spectromètre. La concordance temporelle des mesures et des déplacements spatiaux est contrôlée par une impulsion électrique provenant d'une détection synchrone, qui déclenche le début de l'acquisition. Winspec enregistre de façon synchrone l'ensemble des données nécessaires à la réalisation de la carte de photoluminescence. Les données sont ensuite chargées *a posteriori* dans le programme Labview pour créer la carte de photoluminescence.

Chaque carte consiste à afficher en chaque point parcouru sur l'échantillon :

- l'intensité intégrée du spectre de photoluminescence. Cette carte permet alors de repérer quelles zones de l'échantillon émettent le plus.
- l'intensité du spectre de photoluminescence à une longueur d'onde donnée. L'affichage dynamique de cette carte permet de changer *a posteriori* cette longueur d'onde. Cette carte permet de distinguer une raie d'émission particulière

par rapport au fond.

- la mesure de la réflectivité du laser excitateur.

Le programme permet également d’afficher le spectre mesuré en un point quelconque de l’échantillon en le pointant sur la carte d’intensité intégrée à l’aide d’un curseur.

Nous avons dans un second temps changé le protocole de réalisation de la carte de réflectivité. Plutôt que de mesurer à l’aide d’une photodiode l’intensité intégrée du laser après réflexion sur l’échantillon (comme c’est le cas sur l’exemple de la Fig. 3.32 dans la sous-section suivante), nous utilisons dorénavant la caméra CCD de l’imagerie visible.

Le protocole de mesure consiste à définir une zone de référence sur la CCD en observant le spot laser sur une surface plane. Il s’agit ensuite de visualiser le spot laser sur l’échantillon et d’intégrer l’intensité de ce spot sur la surface de référence. Ainsi, lorsque la surface de l’échantillon est plane, l’intensité intégrée sur les pixels de référence est l’intensité totale réfléchi. Le résultat de la mesure est alors identique au protocole antérieur utilisant une photodiode dont la surface de détection est supérieure à la surface de référence nouvellement définie. Cependant, lorsque le laser est focalisé sur un diffuseur, le spot laser est déformé et l’intensité intégrée sur la surface de pixels de référence est diminuée. La sensibilité de la mesure est augmentée par ce nouveau protocole de mesure. Il permet de repérer des objets peu diffusant de la taille d’un demi-micron et offre une excellente mesure de la réflectivité de la zone explorée.

3.7.2 Comparaison entre imagerie visible, carte de photoluminescence et réflectivité

Pour résumer, nous disposons d’un dispositif expérimental permettant de réaliser :

- de l’imagerie visible de la surface de l’échantillon,
- des cartes de photoluminescence à intensité intégrée ou à une longueur d’onde donnée,
- des cartes de réflectivité.

Nous allons présenter dans ce paragraphe la comparaison entre ces trois cartes et montrer qu’il est possible de corréler les informations issues de ces différents moyens de mesure.

La Fig. 3.31 montre un exemple de comparaison dans une zone où on visualise une ligne de gélatine contenant des nanotubes de carbone déposés sur un substrat de verre. La figure principale montre une zone d’environ $50\ \mu\text{m}$ de côté sur laquelle on distingue clairement la ligne oblique sombre de gélatine, d’une épaisseur de l’ordre du micron. Le halo noir est la pupille du microscope, et le point blanc est le spot laser qui sert ici de repère spatial pour la comparaison imagerie/photoluminescence. La zone explorée lors de la réalisation de la carte de photoluminescence est la zone tirée qui encadre le spot laser, où l’on observe la ligne de gélatine se scinder en deux lignes obliques. Un zoom sur cette zone est présenté en haut à droite de la figure principale, juxtaposée à la carte de photoluminescence de cette même zone. Sur

cette carte de photoluminescence à intensité intégrée, on observe une ligne oblique correspondant à un signal de luminescence sur un fond sans signal. L'intensité des bordures de cette ligne oblique est supérieure à l'intensité en son centre, et reproduit clairement la forme scindée de la trace de gélatine. Le spot laser sur l'imagerie visible est indiqué par la croix sur la carte de photoluminescence.

On remarque sur la carte de photoluminescence de la Fig. 3.31 que le fond augmente de haut en bas. Ceci est dû à la variation de température de la barrette InGaAs du spectromètre sur l'intervalle de temps nécessaire à la réalisation de la carte, c'est-à-dire 30 secondes par pixel soit 3 heures et 42 minutes pour la carte. En effet, la procédure de soustraction du bruit électronique consiste à soustraire un spectre de référence enregistré une seule fois en début d'acquisition. Une variation de température de la barrette InGaAs modifie le bruit électronique au cours de l'acquisition et induit une variation du fond. On observe ainsi sur cette carte l'oscillation de la température de la barrette InGaAs du spectromètre à l'échelle de l'heure.

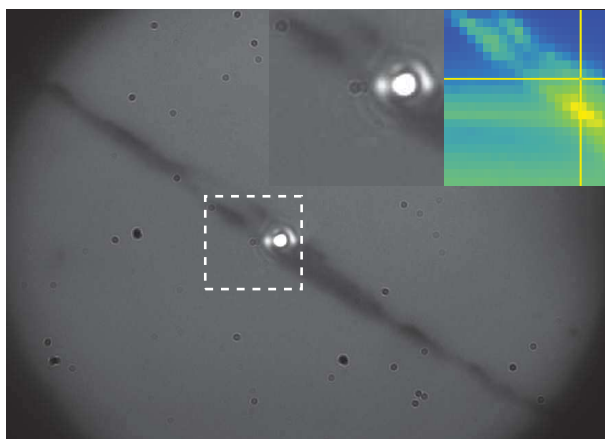


FIGURE 3.31 – Corrélation entre l'imagerie en lampe blanche (à gauche) et la carte de PL (à droite) d'une ligne de gélatine contenant des nanotube de carbone déposés sur un substrat de verre. L'échelle spatiale est respectée entre la carte de PL et l'imagerie. L'échelle d'intensité de la carte de PL est arbitraire. Le point blanc sur l'image en lampe blanche est le spot laser, dont la position équivalente est repérée sur la carte de PL par la croix jaune.

Pour comparer réflectivité, photoluminescence et imagerie visible, nous présentons sur la Fig. 3.32 le cas d'un réseau de plots d'or sur lequel est dispersé aléatoirement de la gélatine contenant des nanotubes de carbone.

En imagerie visible (Fig. 3.32(a)) on observe le réseau de plots d'or et le spot laser qui encore une fois sert de repère. Les taches noires apparaissant au premier plan de cette image proviennent de poussières sur la CCD silicium. Le rectangle blanc en bas à gauche est l'image parasite de la lampe blanche d'illumination. Cette réflexion, qui n'était pas observée sur la Fig. 3.31, fait suite au remplacement des lentilles AC254-100-A-ML du dispositif présenté sur la Fig. 3.29, par des lentilles AC254-100-C-ML traitées anti-reflets dans l'infra-rouge. Le revêtement anti-reflet

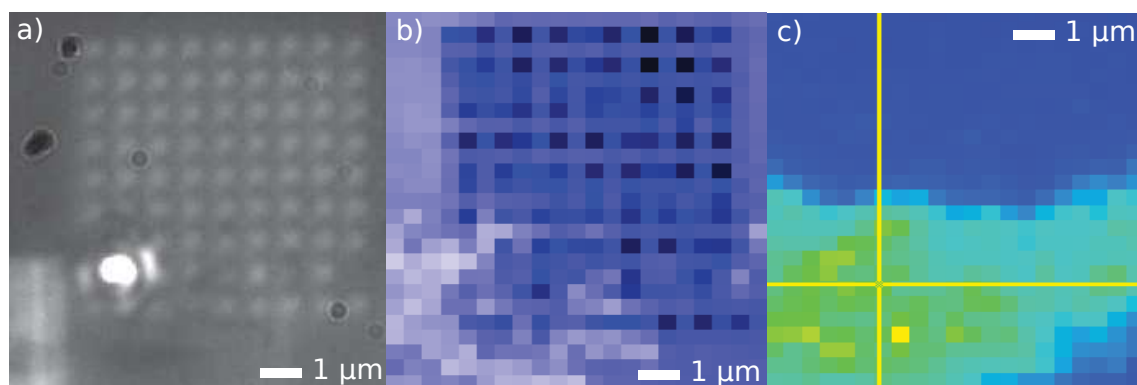


FIGURE 3.32 – Corrélation entre l'imagerie en lampe blanche a), la carte de réflectivité b) et la carte de PL c) d'un réseau d'antenne sur lequel sont dispersés des nanotubes de carbones en gélatine. Le point blanc sur l'image en lampe blanche est le spot laser, dont la position équivalente est repérée sur la carte de PL par la croix jaune.

permet de minimiser les pertes par réflexion du signal de photoluminescence dans l'infra-rouge. En contre-partie, la réflexion des lasers visibles et de la lampe blanche est accrue. Notons que la réflexion du laser d'excitation n'impacte pas la qualité des spectres de luminescence puisque le miroir dichroïque est un filtre passe haut avec une coupure à 1000 nm.

Enfin, remarquons qu'à ces épaisseurs de gélatine (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) il est difficile de déterminer la présence de nanotubes par imagerie visible. On observe une zone faiblement sombre en dessous de la position repérée par le spot laser qui pourrait être associée à une faible quantité de gélatine.

Sur la carte de réflectivité (Fig. 3.32(b)), on distingue globalement le réseau de plots d'or en noir. Cependant les plots d'or ne sont pas individuellement résolus. D'une part ces plots d'or d'environ 500 nm de diamètre sont plus petits que la taille du spot laser (1 μm de diamètre), ce qui indique que la limite de résolution est atteinte (avec le protocole de mesure de la réflectivité utilisant la photo-diode). D'autre part, on distingue une contribution supplémentaire (pixels clairs) dans la partie basse de la carte de réflectivité, qui brouille la réflectivité du réseau. On peut émettre l'hypothèse de la présence, dans cette zone inférieure, de gélatine dont on observe la réflectivité.

La carte de photoluminescence à intensité intégrée (3.32(c)) affiche un signal uniquement dans la partie inférieure. Ceci indique la présence de nanotubes dans cette zone étudiée, et valide les hypothèses effectuées lors de l'analyse de l'imagerie et de la réflectivité. Aucune trace du réseau de plots d'or n'apparaît sur la carte de photoluminescence.

De manière générale, la comparaison entre ces trois images permet une caractérisation des objets que nous observons.

L'utilisation de l'imagerie visible est limitée dans le sens où elle ne permettra pas de repérer des objets très petits tels que des nanotubes uniques. Cependant elle est un moyen efficace de repérer les amas de nanotubes et les antennes plasmoniques

(en or) de dimension caractéristique supérieure à 100 nm. Elle permet également de sélectionner rapidement une zone de mesure.

Ensuite, la carte de photoluminescence permet de déterminer les propriétés spectrales des objets étudiés. Cependant, à cause d'un léger manque de stabilité mécanique⁸, la corrélation entre l'imagerie visible et la carte de photoluminescence à la centaine de nanomètres près n'est pas toujours évidente, puisque ces mesures sont espacées dans le temps. La Fig. 3.33 montre un exemple de cette dérive mécanique observée sur la carte de réflectivité de trois antennes alignées verticalement, qui apparaissent sombres. La ligne pointillée blanche passe par le centre des antennes et représente un guide pour l'œil afin de visualiser aisément la dérive mécanique. L'amplitude de cette dernière est ici d'environ 100 nm par heure.

La dérive la plus importante observée au cours de nos nombreuses études a été de

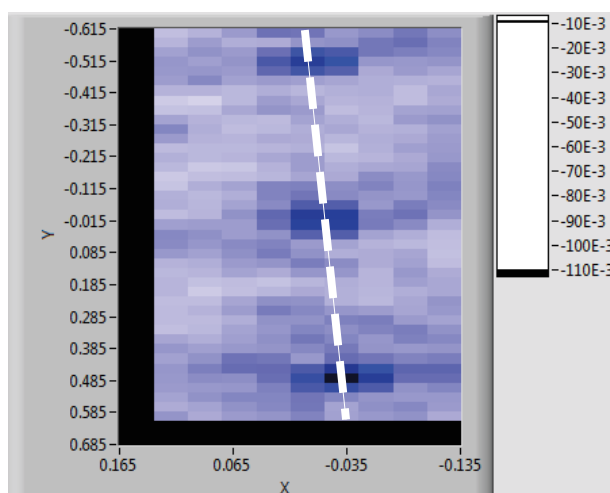


FIGURE 3.33 – Carte de réflectivité de trois antennes alignées verticalement. La ligne pointillée blanche est un guide pour l'œil et passe par le centre des antennes. Une dérive mécanique de 100 nm par heure est observée.

2 μm par heure environ. Elle est inférieure au demi-micron par heure en général et elle est quasiment supprimée si l'échantillon est fixé au porte-échantillon.

La simultanéité des mesures de réflectivité et de photoluminescence permet la comparaison directe de leur carte, pixel à pixel, que la dérive soit importante ou non.

3.7.3 Spectroscopie de nanotubes de carbone uniques

Dans le but d'étudier le système nanotube-antenne, la sensibilité de l'expérience de micro-photoluminescence doit permettre l'observation de nanotubes uniques. De plus, tout comme il est important de caractériser séparément les antennes plasmoniques, il est nécessaire de déterminer quels sont les procédés de fabrication, de mise en solution, de dépôt et de séchage des émetteurs pour obtenir une luminescence

8. Nous avons étudié ces instabilités qui entraînent une dérive de l'échantillon et déterminé qu'elles ne proviennent pas d'un hystérésis du miroir directionnel. Fixer les échantillons au support avec une pince à échantillon (*cf.* Fig. 3.35) nous a permis de réduire considérablement ces instabilités.

intense des nanotubes. En plus de ce critère sur la luminescence, le contrôle et la reproductibilité de la distribution spatiale moyenne des nanotubes sur l'échantillon sont également des critères critiques pour l'étude systématique du système nanotube-antenne.

Pour résumer, on définit deux critères caractérisant la qualité d'un échantillon :

- un niveau de signal de photoluminescence important,
- une distribution spatiale des nanotubes homogène sur l'échantillon.

Nous allons discuter dans cette partie la caractérisation d'échantillons de nanotubes de carbone dans le régime du nanotube unique. Nous présenterons successivement la caractérisation de trois différents types d'échantillons que nous nous sommes procurés au cours de nos études. L'acquisition des deux derniers types d'échantillons fait suite à l'identification du facteur limitant (le type de polymère⁹) la qualité des échantillons au sens des critères définis ci-dessus.

Les trois types d'échantillons sont listés ci-dessous dans l'ordre chronologique de leur acquisition :

- Échantillon A : Nanotubes HiPco mis en solution avec du NaCholate comme surfactant, par Jean-Sébastien Lauret au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire selon la méthode décrite dans la partie 2.2.1.
- Échantillon B : Nanotubes HiPco mis en solution avec du PVA (alcool polyvinylique) comme polymère et un sel biliaire comme surfactant, par Christophe Blanc et Éric Anglaret au Laboratoire Charles Coulomb.
- Échantillon C : Nanotubes HiPco mis en solution avec du PFO (un perfluorooctanoïque) comme polymère, par Nicolas Izard de l'Institut d'Electronique Fondamentale.

Chacun de ces types d'échantillons nous est fourni par des équipes extérieures et les concentrations en nanotube nous sont en partie inconnues. Le fil conducteur pour la comparaison de ces différents échantillons est donc la caractérisation du signal de nanotubes uniques.

Chacun des trois types d'échantillons est étudié individuellement dans les trois sous-parties suivantes. Dans chacune de ces sous-parties, nous discuterons tout d'abord de l'étude d'échantillons concentrés en nanotubes (ou de régions denses de l'échantillon) puis nous nous concentrerons sur l'étude des échantillons dilués (ou des régions peu denses de l'échantillon) sur lesquels des nanotubes uniques peuvent être observés. Toutes les études sont réalisées à température ambiante.

Échantillon A : nanotubes HiPco avec NaCholate comme surfactant et une gélatine alimentaire comme polymère

Nous avons travaillé la majorité du temps avec le type d'échantillon A : de l'optimisation de l'expérience de micro-photoluminescence à l'étude de nombreux échantillons de nanotubes associés à des antennes plasmoniques. Ainsi la grande majorité

9. Nous avons vu dans les parties 1.2.3 et 3.5.1 que la luminescence des nanotubes de carbone est très sensible à l'environnement et en particulier au type de polymères et surfactants utilisés pour empêcher leur agrégation.

des données que nous possédons ont été acquises sur ce type d'échantillon. Nous verrons que seules quelques études concernant ces échantillons sont concluantes.

Commençons par nous intéresser au niveau de signal de photoluminescence des nanotubes de type A. La Fig. 3.34 présente le spectre de photoluminescence d'un échantillon de type A dense en nanotubes. La solution de nanotubes est déposée à la pipette puis séchée par évaporation naturelle. Cette technique de dépôt ne permet pas de contrôler l'épaisseur de la couche de nanotubes, qu'on estime entre 10 et 100 μm . Les nanotubes sont excités à 1.96 eV (633 nm) sous une puissance de 100 μW

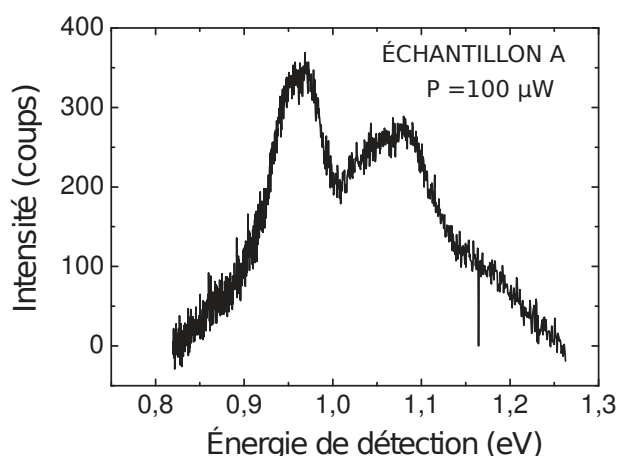


FIGURE 3.34 – Spectres de photoluminescence d'un échantillon de type A dense en nanotubes, excité à une énergie de 1.96 eV (633 nm).

avec une constante d'intégration de 10 s. On observe deux pics principaux. Le premier, à 0.96 eV, montre une amplitude de 350 coups et une largeur à mi-hauteur d'environ 70 meV. Le second, à 1.07 eV, est caractérisé par une amplitude de 300 coups et une largeur à mi-hauteur d'environ 100 meV. La présence, à 1.2 eV, d'un épaulement du second pic indique la présence d'une chiralité supplémentaire, moins représentée en terme de nombre de nanotubes. Les raies d'émission des nombreux nanotubes détectés sur ce spectre sont partiellement superposées et résultent en ces deux pics principaux très larges. Cette configuration ne permet pas de dénombrer les chiralités présentes dans l'échantillon.

Malgré ce grand nombre de nanotubes excités, le niveau de signal de photoluminescence de cet échantillon est relativement bas. En effet une puissance d'excitation de 100 μW correspond à une densité d'excitation de $\sim 10 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ceci est à la limite des densités d'excitation supportées par les nanotubes avant qu'ils ne subissent un photoblanchiment permanent. Obtenir un signal de 30 coups/s sur un ensemble de nanotubes sous cette densité d'excitation est peu encourageant en ce qui concerne la recherche de nanotubes uniques.

Comme nous l'avons annoncé, le second critère définissant la qualité de l'échantillon est lié au comportement des nanotubes lors du dépôt de la gélatine sur le substrat (en verre, silicium ou or). La nature aqueuse du solvant induit une forte tension superficielle au contact du substrat. Si bien que la méthode de séchage par

évaporation naturelle conduit à une agrégation quasi-systématique des nanotubes. Ainsi, on observe des zones denses en nanotubes et des zones vides de nanotubes, dont la répartition est aléatoire d'un essai à un autre. En pratique, nous observons soit un spectre contenant la signature de plusieurs nanotubes, soit aucun signal. Ce comportement permet difficilement d'approcher les densités proches du régime du nanotube unique et manque de reproductibilité.

Des essais ont été réalisés sous séchage violent (à la tournette ou à la soufflette), utilisé en général pour obtenir des dépôts en couche mince (< 100 nm) d'épaisseur contrôlée. Cependant, dans notre cas, la gélatine présente une mauvaise adhérence au substrat, et aucun signal de photoluminescence n'a été observé dans ces conditions. L'utilisation d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) qui augmente l'adhésion des nanotubes au substrat de verre n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Malgré les difficultés énoncées ci-dessus, nous avons observé quelques rares nanotubes uniques sur des échantillons de type A. Cependant il a été nécessaire de travailler avec des lentilles à immersion solide (LIS).

Avant de présenter la caractérisation de l'échantillon A à l'échelle du nanotube unique, nous allons décrire l'action de la LIS et le dispositif que nous avons développé afin de la manipuler.

Le rôle de la LIS, qui est une demi-bille de 2 mm de diamètre composée du verre S-LAH79 d'indice 2.0, est d'augmenter l'ouverture numérique de collection par rapport à celle de l'objectif de microscope Mitutoyo ($NA=0.7$). En l'absence de LIS, la proportion de rayonnement émis dans l'air est proportionnelle à :

$$\frac{n_{\text{air}}^2}{n_{\text{substrat}}^2}, \quad (3.43)$$

où n_i est l'indice de réfraction du milieu i . Cette proportion est inférieure à celle émise dans le substrat. De ce fait, peu de photons sont collectés par l'objectif de microscope¹⁰. La proportion de rayonnement émis vers l'objectif est grandement augmentée si l'air est remplacé par un matériau à fort indice, comme le verre S-LAH79 dont l'indice de réfraction est $n_{\text{LIS}} = 2$. Puisque l'indice du S-LAH79 est supérieur à l'indice du substrat, le rapport $\frac{n_{\text{LIS}}}{n_{\text{substrat}}}$ est supérieure à 1. Davantage de rayonnement est alors émis dans la partie supérieure de l'espace où se trouve l'objectif de microscope. La LIS permet également de transformer en ondes propagatives certains modes évanescents à grands vecteurs d'onde du champ proche de l'émetteur. Si ces modes sont dirigés vers l'objectif, l'ON effective dépasse alors 1.

Il est recommandé d'utiliser un liquide d'indice pour éliminer l'air à l'interface entre le substrat et la LIS (*cf.* Fig. 3.36(a)). En l'absence de liquide d'indice, un défaut d'interface peut former une couche d'air et entraîner une réflexion totale à l'interface air-LIS. Le rayonnement est réfléchi vers le substrat et l'efficacité de la LIS est fortement réduite.

Afin d'avoir la possibilité de déplacer la LIS avec une précision micrométrique sur l'échantillon, nous avons conçu une « pince à LIS ». Le concept est schématisé sur la Fig. 3.35. Une fois la LIS capturée dans l'interstice de la pince, celle-ci peut être

10. Les microscope inversés équipés d'un objectif à immersion tirent avantage de cette situation en plaçant l'objectif sous le substrat sur lequel repose l'émetteur.

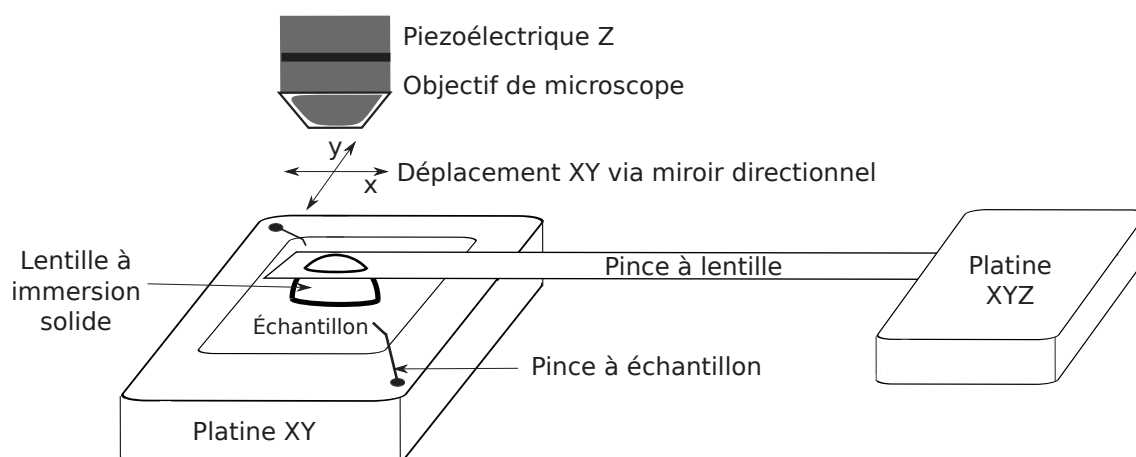


FIGURE 3.35 – Schéma du dispositif de maintien et de déplacement de l'échantillon et de la lentille à immersion solide.

déplacée à l'aide d'une platine à déplacement micrométrique. Il est ainsi possible de déplacer la LIS sur l'échantillon à l'échelle du micromètre .

Dans le but de quantifier l'effet de la LIS sur le niveau de signal de photoluminescence, nous avons fait des essais sur des ensembles de nanotubes. Sur une zone de l'échantillon facilement discernable en imagerie, qu'il est donc possible de repérer dans une configuration sans LIS et une configuration avec LIS, nous avons déterminé que l'intensité de la photoluminescence est multipliée par 6 grâce à la LIS. Pour obtenir cette amplification, un liquide d'indice pour lequel $n = 1.46$ est utilisé. Sans liquide d'indice, aucune augmentation du niveau de signal de photoluminescence par la LIS n'a été observée.

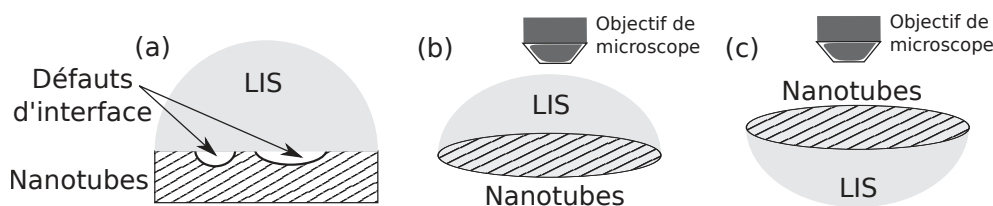


FIGURE 3.36 – Différentes configurations testées avec la LIS.

Une autre configuration a également été mise à l'essai : celle d'un dépôt de gélatine contenant des nanotubes directement sur la face plane de la LIS. Dans cette configuration, la caractérisation de l'effet de la LIS est faite par comparaison entre :

- un spectre enregistré à travers la LIS dans une configuration d'utilisation dite normale (Fig. 3.36(b)),
- une mesure de référence enregistrée avec la LIS retournée, c'est-à-dire dans une configuration où la face avec les nanotubes est orientée vers l'objectif de microscope (Fig. 3.36(c)).

Une augmentation d'intensité de photoluminescence d'un ordre de grandeur a ainsi été déterminée. Cette seconde configuration a permis d'acquérir des spectres affichant peu de raies de photoluminescence, jusqu'à seulement deux raies, ce qui in-

dique que le régime du nanotube unique est approché. De plus, cette configuration présente l'intérêt de ne pas nécessiter de liquide d'indice puisque les nanotubes sont en contact avec la face plane de la LIS. Ceci est un avantage puisque le dépôt de nanotube n'est alors pas altéré par la couche de liquide d'indice. En revanche il serait nécessaire, à terme, de fabriquer des antennes sur la face plane de la LIS. Cela compliquerait les étapes de lithographie électronique du processus de fabrication des antennes (*cf.* partie 3.6.1).

Nous avons tenté une troisième configuration dans laquelle la LIS est déposée sur l'échantillon avant le séchage de la gélatine. Cette configuration est très similaire à celle présentée sur la Fig. 3.36(a), à la différence que la gélatine visqueuse épouse la forme de l'interface entre le substrat de l'échantillon et la LIS. La gélatine comble ainsi les défauts d'interface, de sorte que le liquide d'indice ne soit pas nécessaire. La Fig. 3.37 présente un spectre obtenu dans cette dernière configuration où la concentration en nanotubes est diminuée 30 fois par rapport à la solution utilisée pour la réalisation du spectre de la Fig. 3.34. Une raie de photoluminescence ap-

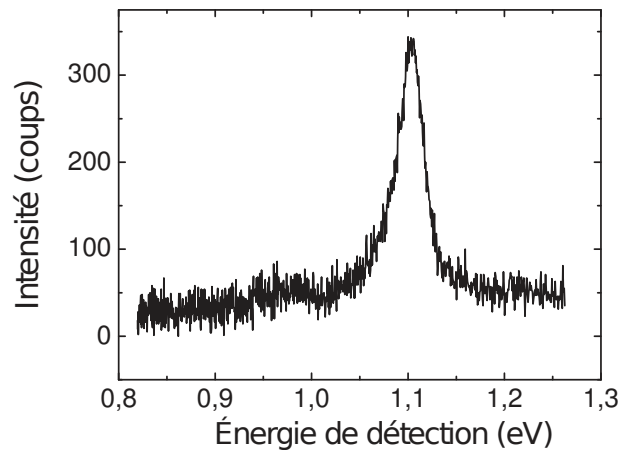


FIGURE 3.37 – Spectre de nanotube unique d'un échantillon de type A sur lequel est inclus une LIS.

paraît sur ce spectre à une énergie de 1.1 eV. L'amplitude de cette raie est de 300 coups pour un temps d'intégration de 10 s et une puissance d'excitation de $75 \mu\text{W}$, sa largeur à mi-hauteur est d'environ 40 meV. Le fait qu'une unique raie se dégage et que sa largeur soit environ deux fois moindre que la plus fine des raies du spectre de la Fig. 3.34, indique qu'on observe ici le signal d'un nanotube unique isolé. Ceci est un des rares exemples de nanotube unique que nous avons pu observer sur des échantillons de type A, en plusieurs mois de recherches. Néanmoins, la détection du nanotube unique présenté sur la Fig. 3.37, avec un signal de $0.4 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, nous a encouragé en confirmant la possibilité de détecter un nanotube unique sans LIS. En effet, en divisant le nombre de $\text{coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ du signal observé sur la Fig. 3.37, par le facteur d'exaltation introduit par la LIS, soit un facteur 6, on peut présumer observer un nanotube unique sur l'échantillon A, avec un signal de $\frac{0.4}{6} = 0.07 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Des études sur des nanotubes associés à des antennes plasmoniques ont alors été entreprises et seront présentées dans la partie 3.8.1.

En repérant la distribution spatiale des nanotubes sur des échantillons fortement dilués (jusqu'à 60 fois par rapport au cas de la Fig. 3.34), nous avons remarqué la même tendance, à l'agrégation des nanotubes, que celle observée sur les échantillons concentrés. Il nous est donc apparu que ce type d'échantillons n'est définitivement pas propice à l'étude de nanotubes uniques de manière fiable et optimale. Nous avons alors recherché, en parallèle aux études de nanotubes de type A associés à des antennes, d'autres types d'échantillons. En particulier des échantillons dans lesquels le nanotube est en interaction avec un polymère organique, dans le but de réduire les effets de tension superficielle observés.

Échantillon B : nanotubes HiPco avec PVA comme polymère et un sel biliaire comme surfactant

Après avoir longuement travaillé avec les échantillons de type A, nous avons contacté l'équipe d'Éric Anglaret et Christophe Blanc au Laboratoire Charles Coulomb. Ils nous ont orientés, par leur compréhension de l'interaction du nanotube avec les espèces chimiques en solution, vers des échantillons contenant du PVA comme polymère. Il nous ont fourni les échantillons que nous qualifions du type B.

La solution de nanotubes de ce type d'échantillon adhère au verre (le substrat) et le séchage peut cette fois-ci être réalisé à la tournette. Cette technique de séchage permet de contrôler l'épaisseur du dépôt, estimée à 100 nm, et la distribution spatiale de nanotubes apparaît être homogène (peu d'agrégats).

La Fig. 3.38 présente un spectre sur une zone dense en nanotubes d'un échantillon de type B. Les paramètres de la mesure sont encore une fois une excitation à 1.96 eV (633 nm) avec une constante d'intégration de 10 s, mais avec une puissance de 135 μ W. Sur ce spectre, on observe des raies de photoluminescences à 0.98 eV,

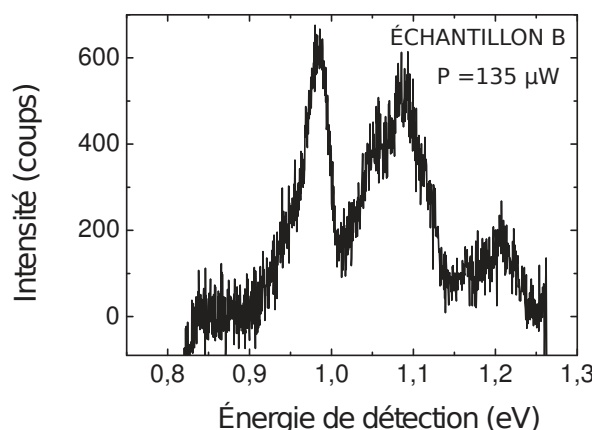


FIGURE 3.38 – Spectres de photoluminescence d'un échantillon de type B dense en nanotubes, excité à une énergie de 1.96 eV (633 nm).

1.05 eV, 1.1 eV et 1.2 eV, dont les largeurs à mi-hauteur sont de l'ordre de 50 meV et dont les amplitudes varient de 200 à 600 coups. Puisque nous ne connaissons pas les concentrations en nanotube des échantillons, il nous faut nous concentrer sur le signal d'un nanotube unique pour comparer les échantillons A et B.

La recherche de nanotubes uniques sur des échantillons de type B a été beaucoup plus facile par rapport à l'échantillon A. Lors du premier parcours d'une zone de l'échantillon peu dense en nanotubes, nous avons observé l'émission de plusieurs nanotubes uniques. La Fig. 3.39 présente les cartes de photoluminescence de ce type de région, couvrant une surface de $1.6 \mu\text{m}$ par $1.6 \mu\text{m}$, ainsi que le spectre obtenu au point repéré par la croix sur la carte de gauche. La carte de gauche est la carte

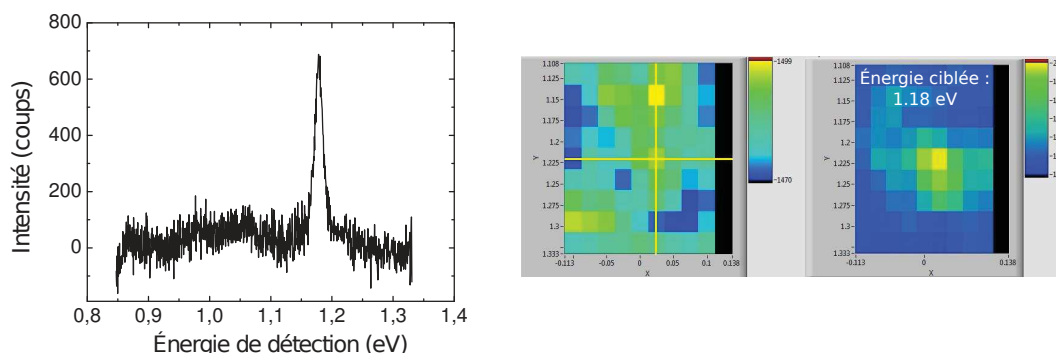


FIGURE 3.39 – Cartes et spectre de photoluminescence d'un échantillon de type B sur lequel on observe l'émission d'un nanotube unique.

d'intensité intégrée tandis que la carte de droite est celle à longueur d'onde donnée : 1050 nm (1.18 eV). Sur la carte d'intensité intégrée, on distingue plusieurs points où le signal de photoluminescence est particulièrement intense. La plupart d'entre eux montrent un spectre possédant plusieurs raies de photoluminescence comme celui de la Fig. 3.38, c'est-à-dire que des nanotubes de chiralités différentes émettent simultanément. Sur le point repéré par la croix, dont on montre le spectre, une seule raie de photoluminescence à une énergie de 1.18 eV se dégage clairement. Son amplitude est 650 coups pour une puissance d'excitation de $95 \mu\text{W}$, et sa largeur à mi-hauteur vaut environ 30 meV. La carte à longueur d'onde donnée 1050 nm montre que cette chiralité apparaît uniquement au centre de la zone explorée.

Pour comparer l'amplitude de cette raie d'émission par rapport à celle de la Fig. 3.37, il est nécessaire de prendre en compte la puissance d'excitation qui n'est pas la même dans ces deux cas. En considérant que l'évolution du nombre de coups est linéaire avec la puissance d'excitation, on détermine $0.07 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'échantillon A en considérant un facteur 6 du à l'utilisation de la LIS, et $0.7 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'échantillon B. Ceci est une augmentation d'un facteur 10 de l'intensité de photoluminescence.

Il peut paraître surprenant d'observer un nanotube unique de diamètre $\sim 1 \text{ nm}$ sur un dépôt d'épaisseur $\sim 100 \text{ nm}$. En premier lieu, comme nous l'avons remarqué, la plupart des points où le signal de photoluminescence est particulièrement intense montrent des spectres caractéristiques de spectres d'ensemble. Le cas de ce nanotube isolé est plutôt l'exception sur cet échantillon et nous sommes à la limite du régime des concentrations et épaisseurs menant à l'observation de nanotubes uniques. En second lieu, comme nous l'avons discuté dans le chapitre 1, le rendement radiatif varie très fortement d'un nanotube à un autre. Il est très probable que d'autres nanotubes soient juxtaposés au nanotube dont le spectre est présenté sur la Fig. 3.39,

mais que ce dernier soit le seul à luminescer. On effectue par notre expérience de photoluminescence une sélection des nanotubes possédant le meilleur rendement radiatif et le meilleur rendement quantique de photoluminescence.

Échantillon C : nanotubes HiPco avec PFO comme polymère

À la même période où nous échangeons avec l'équipe d'Éric Anglaret et Christophe Blanc du Laboratoire Charles Coulomb, nous sommes entrés en contact avec Nicolas Izard, de l'Institut d'Electronique Fondamentale, qui étudie le couplage de nanotubes de carbone à des cavités diélectriques. Il est apparu au cours de discussions, que le type d'échantillons utilisés au sein de son équipe possède des caractéristiques qui peuvent être utiles pour l'étude du couplage des nanotubes à des antennes plasmoniques :

- un dépôt fin de 5 nm d'épaisseur qui assure que le nombre de nanotubes sera faible,
- une bonne adhésion sur des substrats en or et en verre.

Nicolas Izard a eu l'amabilité de nous fournir ses échantillons, qui constituent le type C.

La Fig. 3.40 montre le spectre de photoluminescence d'une zone dense en nanotubes d'un échantillon C d'épaisseur ~ 5 nm (séchage à la tournette). La puissance d'excitation est de $66 \mu\text{W}$.

On observe quatre raies de photoluminescence, aux énergies 0.98 eV, 1.04 eV, 1.1 eV

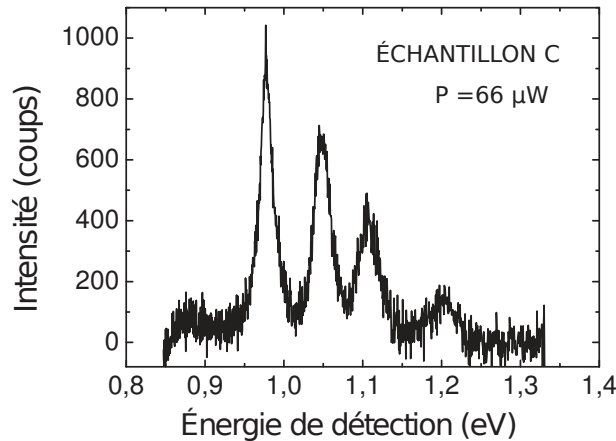


FIGURE 3.40 – Spectres de photoluminescence d'un échantillon de type C dense en nanotubes, excité à une énergie de 1.96 eV (633 nm).

et 1.2 eV, dont les largeurs à mi-hauteur sont environ 40 meV et dont les amplitudes varient de 150 à 1000 coups pour 10 s d'intégration.

On remarque que les quatre raies de photoluminescence sont spectralement séparées. Ceci nous permet de dénombrer quatre chiralités présentes. Notons que la séparation spectrale des différentes chiralités est un avantage pour l'étude des systèmes couplés nanotube/antenne puisqu'elle permet de distinguer plus aisément la modification du spectre par le couplage.

À l'instar de l'échantillon B, l'observation de nanotubes uniques sur l'échantillon C a été plus aisée par rapport à l'échantillon A. La Fig. 3.41 présente les cartes de photoluminescence d'une surface de $2.45 \mu\text{m}$ par $2.45 \mu\text{m}$, peu dense en nanotube et d'une épaisseur de 5 nm. La disposition des cartes de la Fig. 3.41 est identique à celle de la Fig. 3.39. Sur la carte d'intensité intégrée, plusieurs points où le si-

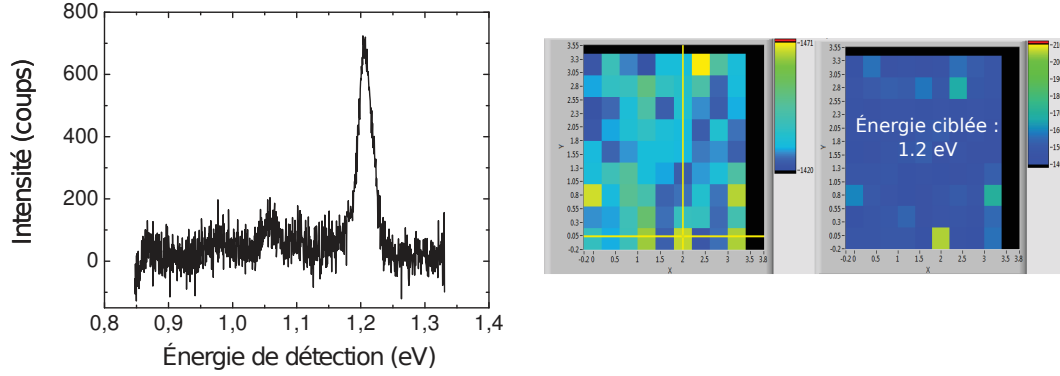


FIGURE 3.41 – Cartes et spectre de photoluminescence d'un échantillon de type C sur lequel on observe l'émission d'un nanotube unique.

gnal de photoluminescence est particulièrement intense se dégagent d'un fond non luminescent. La plupart de ces points montrent un spectre possédant plusieurs raies de photoluminescence comme celui de la Fig. 3.40. Sur le spectre obtenu au point repéré par la croix sur la carte d'intensité intégrée, une seule raie de photoluminescence à une énergie de 1.2 eV se dégage clairement. L'amplitude de cette raie est de 700 coups pour un temps d'intégration de 10 s et une puissance d'excitation de $65 \mu\text{W}$, et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 30 meV. La carte à longueur d'onde donnée 1033 nm montre que cette chiralité est très peu représentée dans la zone de l'échantillon explorée.

On estime, sur ce signal de nanotube unique, l'intensité de photoluminescence de l'échantillon C comme étant de $1 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit 1.4 fois supérieur à l'échantillon B et 14 fois supérieur à l'échantillon A.

Le signal intense et la distribution homogène des nanotubes sur une couche de 5 nm d'épaisseur nous ont apparus idéaux pour l'étude du système nanotube-antenne. Nous présenterons ces études récentes dans la partie 3.8.2.

Conclusion

Les deux types d'échantillons B et C présentent un comportement reproductible lors du dépôt et une distribution spatiale homogène en nanotubes. Il est possible d'obtenir une couche mince (5 à 100 nm) avec une concentration d'environ une dizaine de nanotubes par μm^2 . Certains de ces nanotubes sont agrégés en fagots et d'autres sont isolés. Ce comportement est favorable à l'étude du couplage émetteur-antenne.

En ce qui concerne l'intensité de la photoluminescence, sélectionner l'échantillon dont la luminescence d'un nanotube unique est la plus intense permet de diminuer

les temps d'intégration. Cela permet également d'augmenter les chances d'observer un nanotube unique. L'échelle d'intégration de 10 secondes est raisonnable pour réaliser des cartes de photoluminescence et des études diverses du comportement de l'émission des nanotubes. On pense par exemple à des études en fonction de la puissance d'excitation ou de la polarisation du champ incident. Cependant, cette échelle d'intégration reste trop longue d'un ordre de grandeur pour effectuer une exploration en temps réel de l'échantillon.

Nous avons montré au cours des derniers paragraphes que notre expérience est capable de détecter des nanotubes uniques et que nous avons convergé vers l'acquisition d'échantillons propices à l'investigation du système nanotube-antenne. Passons à présent à l'étude de nanotubes associés à des antennes plasmoniques.

3.8 Etude expérimentale du système nanotube-antenne

L'étude du système nanotube-antenne au sein de notre équipe n'en est, d'une façon générale, qu'à ses débuts. Nous avons dorénavant des échantillons de nanotubes adaptés et une expérience de micro-photoluminescence capable de réaliser des études fines de spectroscopie. Notre dispositif en champ sombre est opérationnel bien qu'il nous reste à déterminer un protocole de mesure permettant d'interpréter quantitativement les spectres des antennes plasmoniques. Quelques études sur le système composite nanotube-antenne ont été réalisées, et sont présentées dans la dernière partie de ce manuscrit.

Nous présentons d'abord les résultats de l'étude d'une couche de nanotubes déposée sur les champs d'antennes fabriqués au Laboratoire Charles Coulomb (*cf.* Fig 3.42(a)). Ces résultats sont peu concluants essentiellement parce que nous ne disposons à ce moment que des échantillons de nanotubes de type A.

Nous présentons ensuite les résultats les plus récents, obtenus sur des échantillons de nanotubes de type C, associés dans la configuration antenne *patch* à des antennes commerciales résonantes à ~ 1300 nm soit ~ 0.96 eV (*cf.* Fig 3.42(b)).

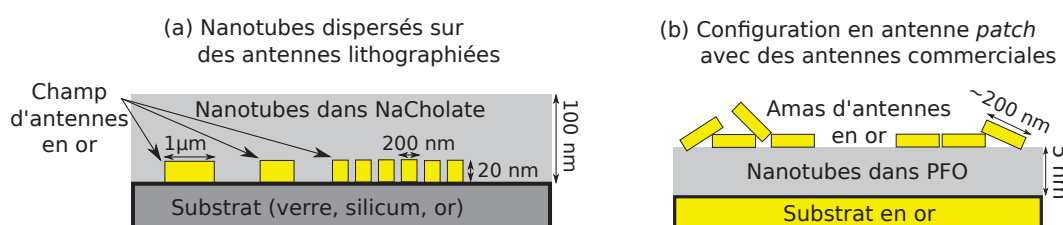


FIGURE 3.42 – Différentes configurations testées pour l'étude du système nanotube-antenne.

Dans la mesure du possible, il est avantageux de travailler avec des nanotubes uniques. En effet, dans le cas de mesures sur un ensemble de nanotubes, nous sommes

confrontés à la possibilité qu'une faible portion des nanotubes se couplent à l'antenne et que leur signal soit dominé par les nanotubes non couplés. D'autre part les chiralités dominantes peuvent varier d'une mesure d'un ensemble de nanotubes à une autre. Les changements dans le spectre introduits par l'expression de ces différentes chiralités pourraient éclipser la modification du spectre par une antenne.

3.8.1 Étude d'une couche de nanotubes déposée sur un champ d'antennes

Le type d'échantillons ici considéré est composé d'une couche de nanotubes du type A déposée sur un champ d'antennes fabriqué au Laboratoire Charles Coulomb (*cf.* Fig. 3.18), tel que sur la Fig. 3.42(a). Un grand nombre de ces échantillons ont été étudiés. Sur chaque échantillon, notre démarche a consisté en une recherche systématique de signal de nanotubes uniques sur les champs d'antennes. Ceci dans le but de comparer l'émission d'un nanotube unique hors antenne avec celle d'un nanotube couplé à une antenne.

Les paramètres de ces études sont les caractéristiques de la couche de nanotubes déposée (son épaisseur et sa concentration par exemple), la géométrie des antennes et le type de substrat (verre, silicium ou or). Nous avons également mis à l'essai la configuration d'antenne patch [197, 185] en déposant une couche d'or au dessus de la couche de nanotubes, elle même recouvrant les antennes (l'opposé selon l'axe vertical de la Fig. 3.42(b)).

L'ensemble de ces études a été peu concluant. Comme nous l'avons décrit dans la partie 3.7.3, le comportement en dépôt fin des nanotubes de type A permet difficilement d'observer des nanotubes uniques. Si peu que de rares raies de luminescence, spatialement isolées, ont été repérées au cours de nombreux parcours systématiques d'échantillons variés. La Fig. 3.43 présente l'un de ces rares cas. Deux séries de me-

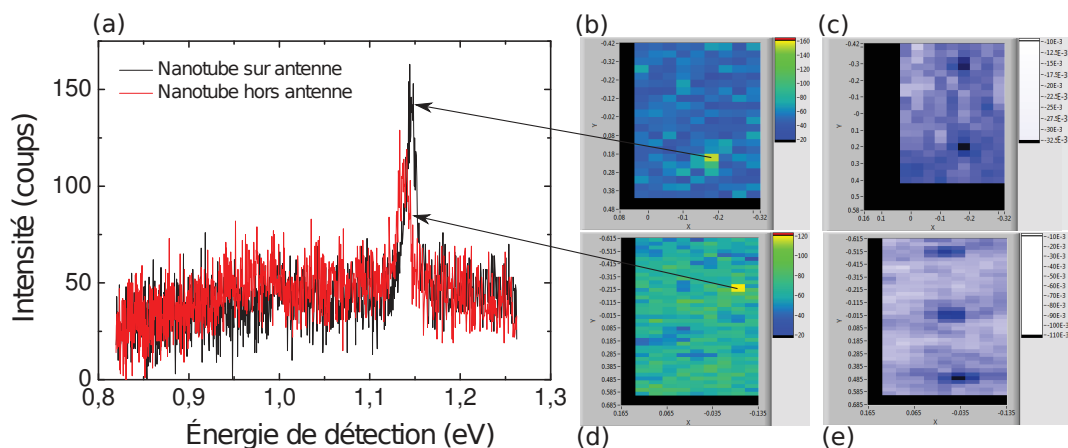


FIGURE 3.43 – Étude d'une couche de nanotubes déposée sur un champ d'antennes fabriquées au Laboratoire Charles Coulomb. (a) comparaison entre deux spectres de nanotubes uniques, l'un sur une antenne et l'autre hors antenne. (b)-(c) Carte de photoluminescence et de réflectivité de la zone où le nanotube sur antenne est observé. (d)-(e) Carte de photoluminescence et de réflectivité de la zone où le nanotube hors antenne est observé.

surent être exposées : l'une (Fig. 3.43(b,c)) où la zone d'exploration couvre 2 antennes disques, et l'autre (Fig. 3.43(d,e)) explore la proximité de 3 autres antennes, toujours de type disque. On distingue sur les cartes de réflectivité (à droite de la figure) les antennes dont le diamètre est estimé à 200 nm. Les deux cartes de photoluminescence au centre sont celles ciblées à la longueur d'onde des raies de photoluminescence observables sur les spectres de gauche.

En comparant les extrema des cartes de photoluminescence et de réflectivité, on remarque que la position du nanotube luminescent de la carte (b) coïncide avec celle de l'antenne du bas de la carte (c). On peut attendre à cette position un couplage entre le nanotube et l'antenne. L'autre nanotube est quant à lui observé à une position éloignée d'environ un demi micron de la plus proche des antennes (cartes (d) et (e)). Sur ce second point, on peut espérer mesurer les propriétés du nanotube seul sans couplage avec l'antenne. Le cas de figure de la Fig. 3.43 est typiquement recherché car les deux régions étudiées sont séparées d'une dizaine de microns seulement. En effet, les propriétés du dépôt sont *a priori* identiques en ces deux zones.

On donne les propriétés des deux raies de photoluminescence observables sur les deux spectres superposés de la Fig. 3.43(a), enregistrés sous une puissance d'excitation de 100 μW pour 10 s d'intégration :

- nanotube de référence hors antenne : amplitude de 80 coups, centrée sur l'énergie 1.14 eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 20 meV.
- nanotube à la position de l'antenne : amplitude de 100 coups, centrée sur l'énergie 1.14 eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 25 meV.

Les propriétés spectrales de ces raies sont quasiment identiques et cette mesure ne permet pas de conclure sur un effet de l'antenne. Nous avons entrepris des mesures en polarisation sur ces nanotubes, cependant il n'a pas été possible d'observer de nouveau leur photoluminescence.

La densité de puissance, de l'ordre de 10 kW.cm^{-2} , est en effet importante et nous avons probablement photoblanchi ces nanotubes à la première mesure. Nous avons par la suite confirmé sur cet échantillon qu'une densité de puissance de 10 kW.cm^{-2} est la limite haute de photoblanchiment des nanotubes. Pourtant, nous n'avons pas observé de photoblanchiment sous une puissance comparable lors des études de photoluminescence de zones denses en nanotubes sur l'échantillon de type A. Il est probable que les nanotubes uniques observés soient particulièrement photo-sensibles (forte absorption et grand rendement quantique de photoluminescence), de sorte que leur photoluminescence se dégage parmi celle des ensembles. Cependant, il est possible qu'en contrepartie, ils soient plus sensibles au photoblanchiment.

3.8.2 Étude de nanotubes associés à des antennes commerciales

L'étude porte sur un échantillon de nanotubes de type C associés dans la configuration antenne *patch* à des antennes commerciales, tel que représenté sur la Fig. 3.42(b). Une couche de 5 nm de nanotube dans du PFO est déposée sur un substrat d'or et séchée à la tournette. Sur cette couche de nanotube est déposée une goutte de solution aqueuse contenant des antennes commerciales décrites dans la partie 3.6.1.

Au bout de quelques secondes, la goutte contenant les antennes est réabsorbée à la pipette. Une couche très fine d'antennes est ainsi déposée aléatoirement sur les nanotubes. Les antennes ont tendance à s'agréger en amas à cause de la tension superficielle puisqu'elles sont en milieu aqueux.

Nous avons concentré notre attention sur les amas d'antennes, comme ceux observables sous forme de zones sombres sur les Fig. 3.44(b,c) et Fig. 3.45(b,c). Un signal de photoluminescence a été observé sur environ 25% du nombre d'amas d'antennes étudiés. Nous allons voir que sur les zones explorées autour des amas d'antennes pour lesquels un signal de photoluminescence est observé, une nette corrélation apparaît entre la répartition spatiale des antennes et le signal de photoluminescence.

La Fig. 3.44 présente le cas d'une agrégation d'antennes formant un amas compact d'environ $5\ \mu\text{m}$ de diamètre. Cet amas apparaît sombre en imagerie visible (Fig 3.44(b,c)) ainsi qu'en réflectivité (Fig 3.44(e)). La zone explorée pour la réalisation des cartes fait $8.5\ \mu\text{m}$ par $8.5\ \mu\text{m}$ et est centrée sur le cercle blanc observable sur les (Fig 3.44(b,c)). Le spectre (Fig. 3.44(a)) obtenu au point repéré par la croix sur la carte de photoluminescence (Fig. 3.44(d)) est composé d'une unique raie très large, centrée sur l'énergie $1.05\ \text{eV}$, d'amplitude 500 coups pour 10 s d'intégration sous une puissance d'excitation de $25\ \mu\text{W}$, et de largeur à mi-hauteur d'environ $150\ \text{meV}$. Cette allure est radicalement différente de celle des spectres d'ensemble de nanotubes de type C (Fig. 3.40) et des spectres de nanotube unique de ce même type (Fig. 3.41).

Le spectre décrit ci-dessus est représentatif de l'ensemble de l'amas d'antennes dans

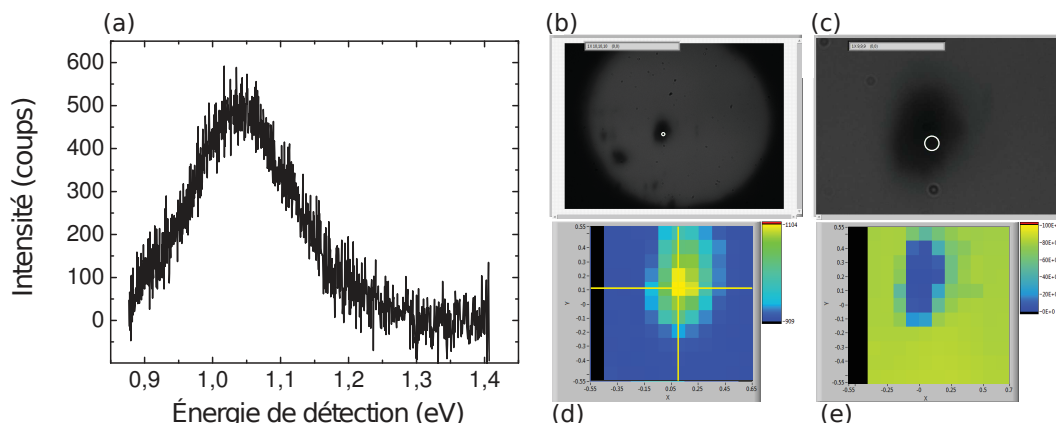


FIGURE 3.44 – Étude d'un amas compact d'antennes recouvrant des nanotubes de carbone. (a) Spectre de photoluminescence de l'amas. (b) Imagerie visible de l'amas. (c) Zoom sur l'amas en imagerie visible. (d) Carte de photoluminescence de l'amas. (e) Carte de réflectivité de l'amas.

le sens où le spectre varie uniquement en intensité d'un point à l'autre sur l'amas. Plus précisément, l'intensité intégrée de photoluminescence diminue continûment à mesure que l'on s'éloigne du centre de l'amas. Si l'on approxime l'amas à une sphère, cette dépendance radiale peut être associée à un effet de volume. Ces données se distinguent du comportement des amas de nanotubes, qui ont tendance à montrer de

fortes variations spectrales d'un point à l'autre de l'amas en raison de l'émission de chiralités différentes, et d'inhomogénéité spatiale.

Avant de discuter de l'origine possible de ce signal, considérons un autre cas observé sur ce même échantillon. La Fig. 3.45 présente le cas d'un amas étalé sur l'échelle de la dizaine de μm . On distingue les bords sombres de l'amas en imagerie visible (Fig. 3.45(b,c)), du fait de la grande concentration en antennes. La répartition des images (imagerie, photoluminescence et réflectivité) sur cette figure est la même que celle de la Fig. 3.44. La zone explorée, de dimension identique à celle de

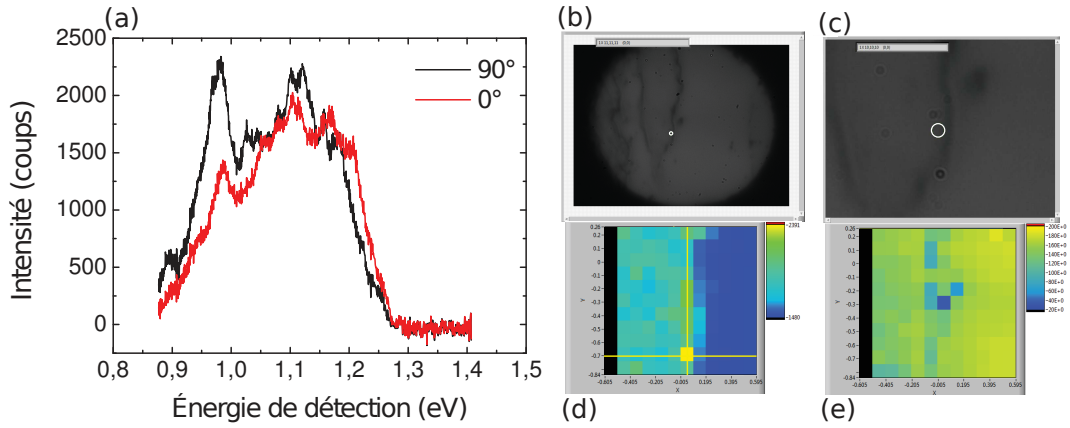


FIGURE 3.45 – Étude d'un amas étendu d'antennes recouvrant des nanotubes de carbone. (a) Spectre de photoluminescence de l'amas. (b) Imagerie visible de l'amas. (c) Zoom sur l'amas en imagerie visible. (d) Carte de photoluminescence de l'amas. (e) Carte de réflectivité de l'amas.

la Fig. 3.44, est centrée sur le cercle blanc observable sur les (Fig 3.45(b,c)). Sur la carte de photoluminescence intégrée, on observe deux domaines : un luminescent (à gauche) et un autre non luminescent (à droite). Ces derniers sont séparés par une ligne verticale sur laquelle des points montrent une luminescence particulièrement intense. Cette ligne verticale délimitatrice est la bordure de l'amas. Le spectre enregistré au point repéré par la croix sur la carte de photoluminescence est affiché sur la Fig. 3.45, pour deux polarisations d'excitation perpendiculaires. L'angle de la polarisation 0° est défini par rapport à l'axe de polarisation naturelle du laser. La polarisation est modifiée vers la position perpendiculaire (à 90°) à l'aide d'une lame demi-onde. Sur chacun de ces spectres, on observe la superposition de plusieurs raies d'émission, qui forment une raie résultante d'amplitude moyenne de 1500 coups en 10 s d'intégration, pour une puissance d'excitation de $65 \mu\text{W}$ et une largeur à mi-hauteur d'environ 250 meV. L'intensité relative des raies varie avec la polarisation et indique que chacune des raies provient de nanotubes de chiralités différentes et dont l'orientation varie. Ce spectre est différent du spectre présenté sur la Fig. 3.44, mais également du spectre de nanotubes de l'échantillon C sans antennes (*cf.* Fig. 3.41). Il apparaît plutôt être la superposition d'un spectre large comme celui de la Fig. 3.44 et d'un spectre présentant plusieurs raies de photoluminescence comme celui de la Fig. 3.41.

Pour comparer davantage les spectres présentés dans les Fig. 3.44 et Fig. 3.45, nous les reproduisons sur la Fig. 3.46 où le spectre de nanotubes sans antennes de l'échantillon C (*cf.* Fig. 3.41) est ajouté. En terme d'intensité de photoluminescence,

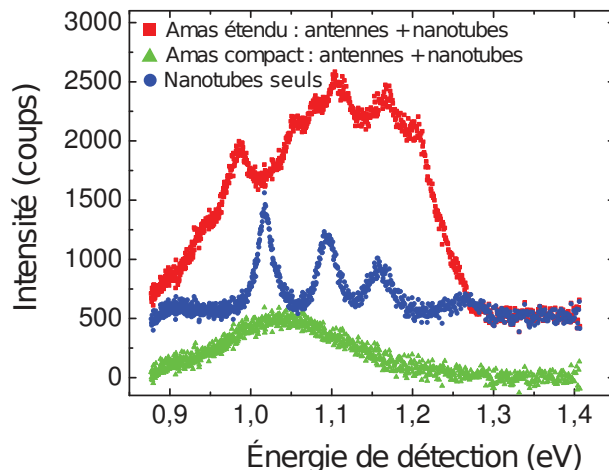


FIGURE 3.46 – Comparaison des spectres de nanotubes de type C associées à des antennes commerciales avec le spectre des nanotubes sans antennes. Les spectres sont décalés en intensité pour plus de clarté.

on détermine $1.52 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ au maximum pour le spectre des nanotubes seuls contre $2 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'amas compact et $2.3 \text{ coups} \cdot \mu\text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'amas étendu. Cependant cette comparaison ne peut être interprétée puisque le nombre de nanotubes émettant n'est pas connu pour chacun des trois spectres. D'autant plus que les réflexions sur le substrat d'or, dans le cas des amas, peuvent augmenter l'intensité de la photoluminescence par rapport aux échantillons sur substrat de verre, sans qu'aucun effet ne provienne du couplage nanotube-antenne.

En terme d'allure générale, on peut considérer que le spectre de l'amas étendu provient d'une situation intermédiaire entre le spectre de l'échantillon sans antenne et le spectre de l'amas compact. Nous ne pouvons à ce stade qu'émettre des hypothèses sur la nature de ces situations. L'hypothèse la plus probable expliquant un tel changement d'allure du spectre de photoluminescence des nanotubes, est celle d'une interaction avec les antennes plasmoniques. Il apparaît en effet clairement sur les cas présentés (*cf.* Fig. 3.44 et Fig. 3.45) que l'acquisition d'un signal de photoluminescence est corrélé à la présence des antennes. La situation de l'amas compact serait alors la situation d'un ou plusieurs nanotubes fortement couplés à une distribution d'antennes dont l'émission résultante forme la raie observée. En effet, le spectre d'absorption (Fig. 3.19) de la distribution d'antennes montre qu'autour de l'énergie 1.05 eV (1180 nm), sur laquelle est centrée la raie de photoluminescence de l'amas compact, l'absorption des antennes est très importante. Le couplage de nanotubes à de nombreuses antennes présentant une large distribution en taille expliquerait l'allure lisse de la raie résultante de photoluminescence.

La situation intermédiaire de l'amas étendu serait alors un couplage partiel entre de nombreux nanotubes et de nombreuses antennes. Les nanotubes couplés aux antennes apporteraient une contribution large spectralement comme celle de l'amas compact, tandis que les nanotubes non couplés apporteraient une contribution struc-

turées par les raies fines des différentes chiralités présentes. La superposition de ces deux contributions pourrait résulter en la formation du spectre de l'amas étendu. Bien entendu davantage d'études doivent être menées pour mettre à l'épreuve ces hypothèses, notamment sur des systèmes où un seul nanotube et une seule antenne sont couplés. Une étude en puissance de ce système d'objets uniques permettrait d'étudier le régime de saturation de l'émission du nanotube, qui doit être modifié par le couplage avec l'antenne. Une étude en polarisation permettrait quant à elle d'observer un changement dans la polarisation de l'émission. En effet, le nanotube possède une polarisation linéaire parallèle à son axe, tandis qu'une antenne de forme triangulaire (*cf.* Fig. 3.19), dont les symétries sont plus nombreuses que celles du nanotube, possède *a priori* une anisotropie de polarisation moins prononcée. Une étude en température serait également très intéressante, même sur des amas. En effet, elle permettrait de suivre l'évolution des raies du système nanotube-antenne alors que les raies des nanotubes non couplés s'affineraient à mesure que la température diminue.

3.8.3 Conclusion

Après de nombreuses études non concluantes sur des échantillons de type A, l'acquisition récente des échantillons de type B et C nous a permis d'observer de façon systématique des nanotubes uniques. L'association de nanotubes C à des antennes plasmoniques commerciales, en configuration d'antenne *patch*, a permis d'observer une corrélation entre la position des antennes et les zones lumineuses. De plus, des signes de modification du spectre de luminescence ont été observés en comparaison aux spectres répertoriés lors de la caractérisation des échantillons de nanotubes. Avant de confirmer la modification de la luminescence des nanotubes par leur interaction avec les antennes plasmoniques, davantage de mesures doivent être effectuées. Par exemple en faisant varier certains paramètres de mesures comme la puissance d'excitation ou la polarisation. Néanmoins ces résultats préliminaires sont encourageants dans la mesure où seule une étude a été menée sur un échantillon de type C, propice à l'étude du couplage nanotube-antenne. Aux vues des possibilités réalisables, nous sommes confiants dans l'acquisition de résultats positifs par le futur.

L'ensemble des études préliminaires présentées dans la seconde partie de ce chapitre a ainsi permis d'atteindre le palier critique de détection d'un premier signal positif. Le dispositif expérimental, ainsi que les échantillons sont dorénavant adaptés pour des études intensives du système nanotube-antenne plasmonique. Celles-ci permettront dans un premier temps d'affiner les techniques d'association de nanotubes et d'antennes, puis d'étudier le contrôle de l'émission du nanotube par le biais des antennes plasmoniques.

Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons étudié expérimentalement, d'une part la stabilité des complexes excitoniques que sont le trion et le biexciton dans les nanotubes de carbone et, d'autre part, la possibilité d'augmenter le rendement radiatif des nanotubes de carbone par leur couplage à des antennes plasmoniques. Ces deux sujets sensiblement différents, s'articulent autour de la démarche de compréhension de la dynamique de recombinaison des excitations élémentaires des nanotubes que sont les états liés à 2, 3 et 4 porteurs de charge.

La spectroscopie optique non-linéaire de type pompe-sonde résolue spectralement d'un ensemble de nanotubes de carbone a permis d'observer, à température cryogénique, deux raies d'absorption induite, associées au biexciton et au trion. Cette mesure constitue la première mise en évidence du biexciton dans les nanotubes de carbone, avec une énergie de liaison évaluée à 107 ± 1 meV pour la classe de chiralité (9,7) [13].

Il ressort de nos expériences que l'originalité des nanotubes de carbone, par rapport aux systèmes q0D et 2D, réside dans l'importante énergie de liaison du biexciton. De plus, nous opposons le caractère intrinsèque de la transition exciton-biexciton, au caractère extrinsèque du processus de formation du trion. En effet, nous avons observé un comportement similaire entre le photoblanchiment de l'exciton et l'absorption induite du biexciton, que ce soit sous l'effet de variations de température ou de puissance. Cette similitude existe également dans les boîtes quantiques [142, 143] et dans les puits quantiques [141]. En revanche, l'évolution de l'effet d'absorption induite du trion s'est démarquée lors d'études en température et en puissance de pompe. Il apparaît qu'un processus extrinsèque soit mis en jeu dans la formation du trion. Nous identifions ce processus comme étant la génération d'une population de porteurs de charges libres, précurseur de la formation du trion. Cette interprétation est en accord avec les références [11, 12].

Une preuve supplémentaire de l'identification du biexciton est basée sur une différence fondamentale dans les processus de formation du trion et du biexciton. L'énergie du biexciton est environ deux fois celle de l'exciton, tandis que l'énergie du trion est à peu près égale à celle de l'exciton. Il en résulte que le biexciton est énergétiquement résonant avec des paires électron-trou de la première singularité de Van Hove. Ainsi, dans le cadre de ce processus de formation plus complexe que celui d'un système à deux niveaux, nous avons étudié l'effet de la perturbation résonante du biexciton. Pour cela, nous avons comparé le profil de raie du biexciton observé dans une configuration pompe-sonde classique, au profil de raie obtenu dans une configuration originale à trois faisceaux lasers (double-pompe). Nous avons constaté des

variations de l'amplitude du spectre du biexciton de l'ordre de 1%, dont le maximum est obtenu lorsque la seconde pompe est résonante avec le biexciton. Ce dernier point confirme la photo-génération du biexciton en tant qu'excitation élémentaire des nanotubes.

La résolution spectrale du profil de raie du biexciton dans les nanotubes de carbone, a révélé un profil asymétrique de Fano. D'un point de vue général, le processus de formation du biexciton est favorable à l'observation des interférences de Fano. Cependant, l'observation de cet effet dépend de l'intensité du couplage entre le biexciton et le continuum des paires libres. L'intensité de ce couplage varie *a priori* d'une nanostructure à une autre, et l'observation d'un profil de Fano n'est pas garantie. Le nanotube de carbone apparaît ainsi être un système particulier, dans lequel il est possible d'étudier le cas d'école de la physique qu'est le processus de Fano.

Le profil expérimental asymétrique de Fano est simulé analytiquement par un modèle de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)}$ du troisième ordre. L'interprétation quantitative issue de ce modèle permet de donner la première estimation de la dynamique de recombinaison du biexciton. Nous avons restreint l'estimation du taux d'annihilation collisionnel (par effet Auger) du biexciton à l'intervalle $[0.1; 1] \mu\text{m} \cdot \text{ps}^{-1}$. Ces valeurs sont similaires à celles du taux d'annihilation Auger de l'exciton. Ce dernier point suggère que la recombinaison Auger est autant efficace pour deux excitons liés (le biexciton) que pour deux excitons libres. En revanche, le rendement radiatif du biexciton est évalué à 10^{-6} . Cette valeur est mille fois plus faible que le rendement radiatif de l'exciton. Il en ressort que l'observation du biexciton par voie de photoluminescence nécessiterait d'exalter l'émission des nanotubes, ou de disposer de moyens de collection du rayonnement extrêmement efficace.

L'exaltation du rendement radiatif des nanotubes de carbone par son couplage à des antennes plasmoniques peut être un de ces moyens. Cette seconde étude nous a conduit à développer *ex nihilo* deux dispositifs expérimentaux dans le domaine des longueurs d'onde des télécommunications :

- une expérience de micro-photoluminescence couplée à un dispositif d'imagerie visible et de mesure de réflectivité.
- une expérience de spectroscopie en champ sombre couplée à un dispositif d'imagerie visible également en champ sombre.

La caractérisation d'échantillons de nanotubes de carbone HipCo nous a permis d'observer la diversité du comportement de la photoluminescence des nanotubes de carbone. La maîtrise du comportement des échantillons de nanotubes d'épaisseur nanométrique ($\sim 5 \text{ nm}$), à l'échelle du nanotube unique, s'est avérée le déclencheur nécessaire à l'obtention de résultats positifs. L'étude de nanotubes de carbone associés à des antennes plasmoniques a montré des signes d'un potentiel couplage. En effet, une corrélation entre la position des antennes et les zones lumineuses a été observée, ainsi qu'un changement de l'allure des spectres de photoluminescence. Cependant des études systématiques seront nécessaires à l'interprétation de ces modifications spectrales.

Ces résultats préliminaires marquent un tournant dans la réalisation de notre projet, qui concerne le contrôle de l'émission des nanotubes de carbone par leur

couplage à des antennes plasmoniques. Nous avons dorénavant l'ensemble des moyens nécessaires pour le mener à terme, à savoir :

- des échantillons de nanotubes caractérisés et dont le comportement en dépôts fins est maîtrisé aux densités donnant accès à l'émission de nanotubes uniques,
- des antennes de différentes géométries dont la caractérisation expérimentale par spectroscopie en champ sombre est en phase d'être opérationnelle,
- une expérience de spectroscopie aux longueurs d'ondes des télécommunications capable de détecter un nanotube unique.

Le projet va donc pouvoir sortir de l'étape de calibration de l'expérience et de caractérisation des échantillons, pour entrer dans la phase d'étude des propriétés physiques du système nanotube-antenne.

Les travaux entrepris au cours de cette thèse s'inscrivent dans un courant global de recherche : le contrôle de l'environnement et la maîtrise de son influence sur la dynamique de recombinaison des excitations élémentaires des nanotubes de carbone. Historiquement, la première étape fut le contrôle de l'environnement chimique des nanotubes, en les isolant en micelle. Cette isolation chimique a permis d'obtenir les premiers signaux de photoluminescence des nanotubes de carbone, provenant de la recombinaison radiative de l'exciton. Aujourd'hui, différentes façon d'aborder l'interaction des nanotubes avec leur environnement sont explorées par la communauté scientifique. Par exemple, des efforts sont entrepris pour parvenir à passer de l'isolation chimique passive, à un contrôle actif de l'environnement chimique. On peut citer les travaux qui s'intéressent à la liaison non covalente d'une molécule aux nanotubes de carbone [213, 214, 215, 216]. Il s'agit alors d'ouvrir des canaux d'excitation et de désexcitation supplémentaires des nanotubes, par transfert de charge avec la molécule.

En plus de l'influence de l'environnement chimique, les propriétés optiques des nanotubes sont également dépendantes de l'environnement électromagnétique. L'utilisation de cavités diélectriques pour contrôler l'environnement électromagnétique des nanotubes [217], en complément de l'isolation chimique, ouvre de nouvelles perspectives. En particulier, celle de l'exaltation de l'émission spontanée des nanotubes, par effet Purcell. Ce dernier point, combiné à une isolation chimique importante, comme par exemple en utilisant des nanotubes suspendus dans l'air [218], pourrait permettre d'obtenir un rendement radiatif très important.

Notre projet, qui consiste à coupler les nanotubes à des antennes plasmoniques, intègre une dimension supplémentaire, en sus du contrôle de l'environnement électromagnétique et chimique. Cette dimension est apportée par la directivité de l'émission des antennes plasmoniques, qui permettrait de structurer le diagramme d'émission des nanotubes.

La diversité des méthodes précédemment citées est remarquable. Bien que toutes sont consacrées à l'exaltation des propriétés optiques des nanotubes, elles mettent en jeux des processus physiques très différents. En particulier, nos travaux sont, sur le principe, orthogonaux à ceux consacrés au couplage de molécules colorantes aux nanotubes de carbone. Le transfert de charges du colorant vers le nanotube est un atout dans l'interaction des nanotubes avec les molécules organiques. En revanche, un transfert de charge d'un nanotube vers une antenne plasmonique détruirait l'émis-

sion du système couplé nanotube-antenne. La diversité et la richesse de ces différents projets, visant à contrôler l'environnement des nanotubes, sont propices à un fort dynamisme dans le domaine.

Remarquons également que le procédé de couplage des nanotubes à des cavités électromagnétiques s'inscrit également dans le processus de rapprochement entre la physique du solide et l'optique quantique.

En effet, le domaine de l'optique quantique, qui se concentrait sur la maîtrise de l'optique à l'échelle de l'atome, et dont l'âge d'or fut les dernières décennies du vingtième siècle (avec plusieurs prix Nobel), en arrive aujourd'hui à maîtriser des systèmes comportant de nombreux atomes. De son côté, la physique du solide n'a cessé de miniaturiser ses systèmes d'études et a atteint l'échelle du nanomètre. La nano-photonique est d'ailleurs en plein essor depuis les années 2000.

Les nanotubes de carbone sont en particulier des systèmes modèles pour explorer l'optique quantique à une dimension. Par exemple, il a été montré théoriquement la possibilité de manipuler optiquement le spin des électrons dans les nanotubes de carbone, ouvrant la voie à la conversion de qbits basés sur le spin en qbits optiques [219]. Par ailleurs, l'utilisation de nanotubes pour le stockage d'information sous forme de vibrations, fait de ces nanostructures des systèmes intéressants pour la réalisation d'ordinateurs quantiques [220]. Enfin, dans un contexte proche de nos recherches, les nanotubes de carbone sont apparus comme une source de photons uniques à basse température [102], en conséquence des effets Auger efficaces.

Pour que ces récentes découvertes fondent la base d'applications futures, il est important de comprendre et de maîtriser les interactions complexes auxquelles sont soumis les excitations des nanotubes de carbone. Comprendre le processus de relaxation du biexciton et du trion, en plus de celui de l'exciton, offre une vision globale sur la dynamique de recombinaison des excitations élémentaires des nanotubes de carbone. Le contrôle de cette dynamique par la maîtrise de l'environnement électromagnétique et chimique des nanotubes, ainsi que la structuration de son diagramme d'émission, sont des défis nécessaires à relever pour envisager utiliser cet émetteur comme source dans des applications de la nano-photonique intégrée ou de l'information quantique.

Bibliographie

- [1] Budhadipta Dan, Glen C. Irvin, and Matteo Pasquali. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films. *ACS Nano*, 3(4) :835–843, April 2009.
- [2] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18) :2204–2206, May 1992.
- [3] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, November 1991.
- [4] Werner Marx and Andreas Barth. Carbon nanotubes – a scientometric study. *physica status solidi (b)*, 245(10) :2347–2351, October 2008.
- [5] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(12) :127401, September 2011.
- [6] Michael J. O’Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, and Richard E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, July 2002.
- [7] David Kammerlander, Deborah Prezzi, Guido Goldoni, Elisa Molinari, and Ulrich Hohe-nester. Biexciton stability in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 99(12) :126806, September 2007.
- [8] I. V. Bondarev. Asymptotic exchange coupling of quasi-one-dimensional excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83(15) :153409, April 2011.
- [9] Kouta Watanabe and Kenichi Asano. Biexcitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83(11) :115406, March 2011.
- [10] Kouta Watanabe and Kenichi Asano. Trions in semiconducting single-walled carbon nano-tubes. *Physical Review B*, 85(3) :035416, January 2012.
- [11] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectro-scopy. *Physical Review Letters*, 106(3) :037404, January 2011.
- [12] Silvia M. Santos, Bertrand Yuma, Stéphane Berciaud, Jonah Shaver, Mathieu Gallart, Pierre Gilliot, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(18) :187401, October 2011.
- [13] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J. S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, and G. Cassabois. Detection of a biexciton in semiconducting carbon nanotubes using nonlinear optical spec-troscopy. *Physical Review Letters*, 109(19) :197402, November 2012.

- [14] Proceedings of the american physical society. *Physical Review*, 69(11-12) :674–674, June 1946.
- [15] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission. *Physical Review Letters*, 50(24) :1903–1906, June 1983.
- [16] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Physical Review Letters*, 81(5) :1110–1113, August 1998.
- [17] Alex Kleiner and Sebastian Eggert. Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64(11) :113402, August 2001.
- [18] Stephanie Reich, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. *Carbon Nanotubes\textasciitilde : Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley, 2004.
- [19] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(12) :2506–2509, September 1998.
- [20] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the k point in graphite and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(16) :165402, April 2003.
- [21] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 42(15) :3169–3176, 2004.
- [22] Yuhei Miyauchi, Mototeru Oba, and Shigeo Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review B*, 74(20) :205440, November 2006.
- [23] Yoichi Murakami, Erik Einarsson, Tadao Edamura, and Shigeo Maruyama. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(8) :087402, March 2005.
- [24] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69(7) :075403, February 2004.
- [25] Seiji Uryu and Tsuneya Ando. Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(15) :155411, October 2006.
- [26] Eric Chang, Giovanni Bussi, Alice Ruini, and Elisa Molinari. Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach. *Physical Review Letters*, 92(19) :196401, May 2004.
- [27] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Aharonov-bohm effect in carbon nanotubes. *Physica B : Condensed Matter*, 201 :349–352, July 1994.
- [28] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Carbon nanotubes : Optical absorption in aharonov-bohm flux. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(S1) :107, January 1995.
- [29] Matthew Y. Sfeir, Tobias Beetz, Feng Wang, Limin Huang, X. M. Henry Huang, Mingyuan Huang, J. Hone, Stephen O’Brien, J. A. Misewich, Tony F. Heinz, Lijun Wu, Yimei Zhu, and Louis E. Brus. Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure. *Science*, 312(5773) :554–556, April 2006.
- [30] S. Berger. *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans les nanotubes de carbone*. PhD thesis, Laboratoire Pierre Aigrain, ENS Paris, 2006.

-
- [31] R. Bruce Weisman and Sergei M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : an empirical kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, September 2003.
- [32] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44(5) :873–879, April 2006.
- [33] Rodney Loudon. One-dimensional hydrogen atom. *American Journal of Physics*, 27(9) :649–655, December 1959.
- [34] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaeton Avouris. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(25) :257402, June 2004.
- [35] Larry Lüer, Sajjad Hoseinkhani, Dario Polli, Jared Crochet, Tobias Hertel, and Guglielmo Lanzani. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbonnanotubes. *Nature Physics*, 5(1) :54–58, January 2009.
- [36] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, June 2005.
- [37] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Physical Review B*, 72(24) :241402, December 2005.
- [38] Tetsuo Ogawa and Toshihide Takagahara. Optical absorption and sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors : An exact treatment of excitonic effects. *Physical Review B*, 44(15) :8138–8156, October 1991.
- [39] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(4) :1066–1073, April 1997.
- [40] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(7) :077402, February 2004.
- [41] Gordana Dukovic, Feng Wang, Daohua Song, Matthew Y. Sfeir, Tony F. Heinz, and Louis E. Brus. Structural dependence of excitonic optical transitions and band-gap energies in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(11) :2314–2318, November 2005.
- [42] Tsuneya Ando. Effects of valley mixing and exchange on excitons in carbon nanotubes with aharonov–bohm flux. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(2) :024707, February 2006.
- [43] Sergei Lebedkin, Katharina Arnold, Frank Hennrich, Ralph Krupke, Burkhard Renker, and Manfred M. Kappes. FTIR-luminescence mapping of dispersed single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 5(1) :140, October 2003.
- [44] S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann, C. Thomsen, and M. S. Strano. Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(3) :033402, January 2005.
- [45] A. Hagen, G. Moos, V. Talalaev, and T. Hertel. Electronic structure and dynamics of optically excited single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 78(8) :1137–1145, May 2004.
- [46] Axel Hagen, Mathias Steiner, Markus B. Raschke, Christoph Lienau, Tobias Hertel, Huihong Qian, Alfred J. Meixner, and Achim Hartschuh. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(19) :197401, October 2005.

- [47] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical Review Letters*, 92(17) :177401, April 2004.
- [48] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(5) :057404, February 2003.
- [49] Traian Dumitrică, Martin E. Garcia, Harald O. Jeschke, and Boris I. Yakobson. Selective cap opening in carbon nanotubes driven by laser-induced coherent phonons. *Physical Review Letters*, 92(11) :117401, March 2004.
- [50] Bradley F. Habenicht and Oleg V. Prezhdo. Nonradiative quenching of fluorescence in a semiconducting carbon nanotube : A time-domain abinitio study. *Physical Review Letters*, 100(19) :197402, May 2008.
- [51] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Rodrigo B. Capaz, and Steven G. Louie. Theory and abinitio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(24) :247402, December 2005.
- [52] A. H. Castro Neto and F. Guinea. Impurity-induced spin-orbit coupling in graphene. *Physical Review Letters*, 103(2) :026804, July 2009.
- [53] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes : K-momentum dark excitons and triplet dark excitons. *Physical Review B*, 81(3) :033401, January 2010.
- [54] Hayk Harutyunyan, Tobias Gokus, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, Maria Allegrini, and Achim Hartschuh. Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9(5) :2010–2014, May 2009.
- [55] Yanmei Piao, Brendan Meany, Lyndsey R. Powell, Nicholas Valley, Hyejin Kwon, George C. Schatz, and YuHuang Wang. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects. *Nature Chemistry*, 5(10) :840–845, October 2013.
- [56] Dominik Stich, Florian Späth, Hannes Kraus, Andreas Sperlich, Vladimir Dyakonov, and Tobias Hertel. Triplet-triplet exciton dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Nature Photonics*, 8(2) :139–144, February 2014.
- [57] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Energy of k-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *Physical Review Letters*, 101(15) :157401, October 2008.
- [58] Yoichi Murakami, Benjamin Lu, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, Tatsuya Okubo, and Shigeo Maruyama. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels. *Physical Review B*, 79(19) :195407, May 2009.
- [59] P. M. Vora, X. Tu, E. J. Mele, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Chirality dependence of the k-momentum dark excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 81(15) :155123, April 2010.
- [60] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(12) :2495–2499, December 2005.
- [61] Kotaro Nagatsu, Shohei Chiashi, Satoru Konabe, and Yoshikazu Homma. Brightening of triplet dark excitons by atomic hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes observed by photoluminescence spectroscopy. *Physical Review Letters*, 105(15) :157403, October 2010.

-
- [62] Jonah Shaver, Junichiro Kono, Oliver Portugall, Vojislav Krstić, Geert L. J. A. Rikken, Yuhei Miyauchi, Shigeo Maruyama, and Vasili Perebeinos. Magnetic brightening of carbon nanotube photoluminescence through symmetry breaking. *Nano Letters*, 7(7) :1851–1855, July 2007.
- [63] I. B. Mortimer and R. J. Nicholas. Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 98(2) :027404, January 2007.
- [64] Ajit Srivastava, Han Htoon, Victor I. Klimov, and Junichiro Kono. Direct observation of dark excitons in individual carbon nanotubes : Inhomogeneity in the exchange splitting. *Physical Review Letters*, 101(8) :087402, August 2008.
- [65] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Evidence for dark excitons in a single carbon nanotube due to the aharonov-bohm effect. *Physical Review Letters*, 101(14) :147404, October 2008.
- [66] J. Shaver, S. A. Crooker, J. A. Fagan, E. K. Hobbie, N. Ubrig, O. Portugall, V. Perebeinos, Ph. Avouris, and J. Kono. Magneto-optical spectroscopy of highly aligned carbon nanotubes : Identifying the role of threading magnetic flux. *Physical Review B*, 78(8) :081402, August 2008.
- [67] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, and X. Marie. Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(2) :398–402, February 2007.
- [68] Hongbo Zhao and Sumit Mazumdar. Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(15) :157402, October 2004.
- [69] Tobias Hertel, Axel Hagen, Vadim Talalaev, Katharina Arnold, Frank Hennrich, Manfred Kappes, Sandra Rosenthal, James McBride, Hendrik Ulbricht, and Emmanuel Flahaut. Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments. *Nano Letters*, 5(3) :511–514, March 2005.
- [70] J.-C. Charlier. Defects in carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12) :1063–1069, December 2002.
- [71] M. Sternberg, L. A. Curtiss, D. M. Gruen, G. Kedziora, D. A. Horner, P. C. Redfern, and P. Zapol. Carbon ad-dimer defects in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(7) :075506, February 2006.
- [72] Ibrahim Sarpkaya, Zhengyi Zhang, William Walden-Newman, Xuesi Wang, James Hone, Chee W. Wong, and Stefan Strauf. Prolonged spontaneous emission and dephasing of localized excitons in air-bridged carbon nanotubes. *Nature Communications*, 4, July 2013.
- [73] Shigeo Maruyama, Ryosuke Kojima, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, and Masamichi Kohno. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 360(3–4) :229–234, July 2002.
- [74] Bradley F. Habenicht, Hideyuki Kamisaka, Koichi Yamashita, and Oleg V. Prezhdo. Ab initio study of vibrational dephasing of electronic excitations in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(11) :3260–3265, November 2007.
- [75] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, and T. M. Miller. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letters*, 73(5) :744–747, August 1994.

- [76] Zipeng Zhu, Jared Crochet, Michael S. Arnold, Mark C. Hersam, Hendrik Ulbricht, Daniel Resasco, and Tobias Hertel. Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6,5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3831–3835, March 2007.
- [77] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, Rebecca A. Simonette, Kathleen M. Beckingham, and R. Bruce Weisman. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Science*, 330(6011) :1656–1659, December 2010.
- [78] Benjamin O. Tayo and Slava V. Rotkin. Charge impurity as a localization center for singlet excitons in single-wall nanotubes. *Physical Review B*, 86(12) :125431, September 2012.
- [79] Yuhei Miyauchi, Munechiyo Iwamura, Shinichiro Mouri, Tadashi Kawazoe, Motoichi Ohtsu, and Kazunari Matsuda. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification. *Nature Photonics*, 7(9) :715–719, September 2013. WOS :000323715000012.
- [80] Jinglin Mu, Yuchen Ma, Huabing Yin, Chengbu Liu, and Michael Rohlfing. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes : The role of stokes shift and impurity levels. *Physical Review Letters*, 111(13) :137401, September 2013.
- [81] J. S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassaboïs, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Goux-Capes, and A. Filoramo. Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(11) :113413, September 2005.
- [82] Matthias S. Hofmann, Jan T. Glöckert, Jonathan Noé, Christian Bourjau, Raphael Dehmel, and Alexander Högele. Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 8(7) :502–505, June 2013.
- [83] Libai Huang, Hermenegildo N. Pedrosa, and Todd D. Krauss. Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(1) :017403, July 2004.
- [84] Anni J. Siitonen, Dmitri A. Tsyboulski, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Surfactant-dependent exciton mobility in single-walled carbon nanotubes studied by single-molecule reactions. *Nano Letters*, 10(5) :1595–1599, May 2010.
- [85] Shohei Chiashi, Satoshi Watanabe, Tateki Hanashima, and Yoshikazu Homma. Influence of gas adsorption on optical transition energies of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(10) :3097–3101, October 2008.
- [86] Kazunari Matsuda, Tadashi Inoue, Yoichi Murakami, Shigeo Maruyama, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton fine structure in a single carbon nanotube revealed through spectral diffusion. *Physical Review B*, 77(19) :193405, May 2008.
- [87] Heinz Bässler. Quantum coherence : An ideal 1d quantum wire ? *Nature Physics*, 2(1) :15–16, January 2006.
- [88] Achim Hartschuh, Huihong Qian, Alfred J. Meixner, Neil Anderson, and Lukas Novotny. Nanoscale optical imaging of excitons in single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(11) :2310–2313, November 2005.
- [89] Laurent Cognet, Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Condell D. Doyle, James M. Tour, and R. Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830) :1465–1468, August 2007.
- [90] Carsten Georgi, Miriam Böhmmler, Huihong Qian, Lukas Novotny, and Achim Hartschuh. Probing exciton propagation and quenching in carbon nanotubes with near-field optical microscopy. *physica status solidi (b)*, 246(11-12) :2683–2688, December 2009.

-
- [91] Jianping Xie, Takumi Inaba, Ryohei Sugiyama, and Yoshikazu Homma. Intrinsic diffusion length of excitons in long single-walled carbon nanotubes from photoluminescence spectra. *Physical Review B*, 85(8) :085434, February 2012.
- [92] Tobias Hertel, Sabine Himmelein, Thomas Ackermann, Dominik Stich, and Jared Crochet. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-d semiconductors : Single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(12) :7161–7168, December 2010.
- [93] Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Sergei M. Bachilo, Laurent Cognet, and R. Bruce Weisman. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(10) :3080–3085, October 2007.
- [94] Sang-Yong Ju, William P. Kopcha, and Fotios Papadimitrakopoulos. Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization. *Science*, 323(5919) :1319–1323, June 2009.
- [95] Y.-F. Xiao, T. Q. Nhan, M. W. B. Wilson, and James M. Fraser. Saturation of the photoluminescence at few-exciton levels in a single-walled carbon nanotube under ultrafast excitation. *Physical Review Letters*, 104(1) :017401, January 2010.
- [96] I. Favero, G. Cassaboïs, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, Ph. Roussignol, and J. M. Gérard. Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots. *Physical Review B*, 68(23) :233301, December 2003.
- [97] Christophe Galland, Alexander Högele, Hakan E. Türeci, and Ataç Imamoğlu. Non-markovian decoherence of localized nanotube excitons by acoustic phonons. *Physical Review Letters*, 101(6) :067402, August 2008.
- [98] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassaboïs, Ph. Roussignol, J.S. Lauret, and C. Voisin. Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes : The role of acoustic phonon confinement. *Physical Review Letters*, 113(5) :057402, July 2014.
- [99] Ying-Zhong Ma, Leonas Valkunas, Susan L. Dexheimer, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Physical Review Letters*, 94(15) :157402, April 2005.
- [100] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70(24) :241403, December 2004.
- [101] Feng Wang, Yang Wu, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Auger recombination of excitons in one-dimensional systems. *Physical Review B*, 73(24) :245424, June 2006.
- [102] Alexander Högele, Christophe Galland, Martin Winger, and Ataç Imamoğlu. Photon anti-bunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 100(21) :217401, May 2008.
- [103] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : Exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. *Physical Review Letters*, 102(3) :037401, January 2009.
- [104] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Stability of high-density one-dimensional excitons in carbon nanotubes under high laser excitation. *Physical Review Letters*, 94(9) :097401, March 2005.
- [105] A. L. Ivanov and H. Haug. Radiative renormalizations for excitonic molecules. *Physical Review Letters*, 74(3) :438–441, January 1995.

- [106] J. L. Osborne, A. J. Shields, M. Pepper, F. M. Bolton, and D. A. Ritchie. Photoluminescence due to positively charged excitons in undoped GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells. *Physical Review B*, 53(19) :13002–13010, May 1996.
- [107] K. Kheng, R. T. Cox, Merle Y. d’ Aubigné, Franck Bassani, K. Saminadayar, and S. Tatarsenko. Observation of negatively charged excitons x^- in semiconductor quantum wells. *Physical Review Letters*, 71(11) :1752–1755, September 1993.
- [108] Jin Sung Park, Yasuhiko Hirana, Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, Naotoshi Nakashima, and Kazunari Matsuda. Observation of negative and positive trions in the electrochemically carrier-doped single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(35) :14461–14466, September 2012.
- [109] S. Charbonneau, T. Steiner, M. L. W. Thewalt, Emil S. Koteles, J. Y. Chi, and B. Elman. Optical investigation of biexcitons and bound excitons in GaAs quantum wells. *Physical Review B*, 38(5) :3583–3586, August 1988.
- [110] Yuhei Hayamizu, Masahiro Yoshita, Yasushi Takahashi, Hidefumi Akiyama, C. Z. Ning, Loren N. Pfeiffer, and Ken W. West. Biexciton gain and the mott transition in GaAs quantum wires. *Physical Review Letters*, 99(16) :167403, October 2007.
- [111] B. Stébé and A. Ainane. Ground state energy and optical absorption of excitonic trions in two dimensional semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, 5(4) :545–548, 1989.
- [112] A. S. Bracker, E. A. Stinaff, D. Gammon, M. E. Ware, J. G. Tischler, D. Park, D. Gershoni, A. V. Filinov, M. Bonitz, F. Peeters, and C. Riva. Binding energies of positive and negative trions : From quantum wells to quantum dots. *Physical Review B*, 72(3) :035332, July 2005.
- [113] B. Stébé, E. Feddi, A. Ainane, and F. Dujardin. Optical and magneto-optical absorption of negatively charged excitons in three- and two-dimensional semiconductors. *Physical Review B*, 58(15) :9926–9932, October 1998.
- [114] Axel Esser, Erich Runge, Roland Zimmermann, and Wolfgang Langbein. Photoluminescence and radiative lifetime of trions in GaAs quantum wells. *Physical Review B*, 62(12) :8232–8239, September 2000.
- [115] A. Esser, R. Zimmermann, and E. Runge. Theory of trion spectra in semiconductor nanostructures. *physica status solidi (b)*, 227(2) :317–330, October 2001.
- [116] B. Szafran, T. Chwiej, F. M. Peeters, S. Bednarek, and J. Adamowski. Relative stability of negative and positive trions in model symmetric quantum wires. *Physical Review B*, 71(23) :235305, June 2005.
- [117] M. A. Semina, R. A. Sergeev, and R. A. Suris. The binding energy of excitons and x^+ and x^- trions in one-dimensional systems. *Semiconductors*, 42(12) :1427–1433, December 2008.
- [118] Troels F. Rønnow, Thomas G. Pedersen, and Horia D. Cornean. Stability of singlet and triplet trions in carbon nanotubes. *Physics Letters A*, 373(16) :1478–1481, April 2009.
- [119] Troels F. Rønnow, Thomas G. Pedersen, and Horia D. Cornean. Correlation and dimensional effects of trions in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 81(20) :205446, May 2010.
- [120] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, Munechiyo Iwamura, and Kazunari Matsuda. Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes : Implications of trion localization. *Physical Review B*, 87(4) :045408, January 2013.

-
- [121] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cognet, M. Gallart, M. Ziegler, B. Hönerlage, B. Lounis, and P. Gilliot. Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 87(20) :205412, May 2013.
 - [122] Taishi Nishihara, Yasuhiro Yamada, Makoto Okano, and Yoshihiko Kanemitsu. Trion formation and recombination dynamics in hole-doped single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 103(2) :023101, July 2013.
 - [123] Ladislaus Bányai, Ian Galbraith, Claudia Ell, and Hartmut Haug. Excitons and biexcitons in semiconductor quantum wires. *Physical Review B*, 36(11) :6099–6104, October 1987.
 - [124] Frank L. Madarasz, Frank Szmulowicz, F. Kenneth Hopkins, and Donald L. Dorsey. Prediction of giant (3) values from a calculation of excitonic nonlinear optical properties in rectangular GaAs quantum-well wires. *Physical Review B*, 49(19) :13528–13541, May 1994.
 - [125] Robert O. Klepfer, Frank L. Madarasz, and Frank Szmulowicz. Excitonic nonlinear optical processes in GaAs quantum-well wires. *Physical Review B*, 51(7) :4633–4636, February 1995.
 - [126] F. Vouilloz, D. Y. Oberli, S. Wiesendanger, B. Dwir, F. Reinhardt, and E. Kapon. Density dependence of localized excitonic recombination in quantum wires. *physica status solidi (a)*, 164(1) :259–263, November 1997.
 - [127] T. Baars, W. Braun, M. Bayer, and A. Forchel. Biexcitons in semiconductor quantum wires. *Physical Review B*, 58(4) :R1750–R1753, July 1998.
 - [128] V. I. Klimov, D. W. McBranch, N. Barashkov, and J. Ferraris. Biexcitons in -conjugated oligomers :intensity-dependent femtosecond transient-absorption study. *Physical Review B*, 58(12) :7654–7662, September 1998.
 - [129] Thomas G. Pedersen, Kjeld Pedersen, Horia D. Cornean, and Pierre Duclos. Stability and signatures of biexcitons in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(2) :291–294, February 2005.
 - [130] David J. Styers-Barnett, Stephen P. Ellison, Brian P. Mehl, Brittany C. Westlake, Ralph L. House, Cheol Park, Kristopher E. Wise, and John M. Papanikolas. Exciton dynamics and biexciton formation in single-walled carbon nanotubes studied with femtosecond transient absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(12) :4507–4516, March 2008.
 - [131] Y. R. Shen. *The principles of nonlinear optics*. Wiley-Interscience, 2003.
 - [132] N. Bloembergen and Y. R. Shen. Quantum-theoretical comparison of nonlinear susceptibilities in parametric media, lasers, and raman lasers. *Physical Review*, 133(1A) :A37–A49, January 1964.
 - [133] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Excitonic nonlinearities in single-wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 249(5) :907–913, May 2012.
 - [134] Kazunari Matsuda, Tadashi Inoue, Yoichi Murakami, Shigeo Maruyama, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube. *Physical Review B*, 77(3) :033406, January 2008.
 - [135] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller. Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures. *Physical Review B*, 32(10) :6601–6609, November 1985.

- [136] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassaboïs. Excitonic homogeneous broadening in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics*, 413 :102–111, February 2013.
- [137] Dac-Trung Nguyen. *Spectroscopie optique nonlinéaire à 1,55 micron de boîtes quantiques et de nanotubes de carbone*. Paris 6, January 2011.
- [138] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassaboïs. Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 84(11) :115463, September 2011.
- [139] Ado Jorio, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes : Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer Science & Business Media, December 2007.
- [140] S. H. Na and K. Kyhm. Time-resolved free exciton trapping and thermal activation in bound-exciton in GaN. *Journal of the Korean Physical Society*, 51(2) :539, August 2007.
- [141] P. Borri, W. Langbein, J. M. Hvam, and F. Martelli. Binding energy and dephasing of biexcitons in $\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{As}$ /GaAs single quantum wells. *Physical Review B*, 60(7) :4505–4508, August 1999.
- [142] F. Gindele, K. Hild, W. Langbein, and U. Woggon. Phonon interaction of single excitons and biexcitons. *Physical Review B*, 60(4) :R2157–R2160, July 1999.
- [143] A. S. Lenihan, M. V. Gurudev Dutt, D. G. Steel, S. Ghosh, and P. Bhattacharya. Biexcitonic resonance in the nonlinear optical response of an InAs quantum dot ensemble. *Physical Review B*, 69(4) :045306, January 2004.
- [144] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6) :1866–1878, December 1961.
- [145] D. S. Chemla, A. Maruani, and E. Batifol. Evidence of the autoionizing character of biexcitons. *Physical Review Letters*, 42(16) :1075–1079, April 1979.
- [146] A. Maruani and D. S. Chemla. Active nonlinear spectroscopy of biexcitons in semiconductors : Propagation effects and fano interferences. *Physical Review B*, 23(2) :841–860, January 1981.
- [147] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, December 2002.
- [148] Kazunari Matsuda. Exciton dephasing in a single carbon nanotube studied by photoluminescence spectroscopy. In Jose Mauricio Marulanda, editor, *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. InTech, July 2011.
- [149] Matthew W Graham, Ying-Zhong Ma, Alexander A Green, Mark C Hersam, and Graham R Fleming. Pure optical dephasing dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 134(3) :034504, January 2011.
- [150] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. D. Gerardot, R. J. Warburton, and K. Karrai. The nonlinear fano effect. *Nature*, 451(7176) :311–314, January 2008.
- [151] M. Combescot and O. Betbeder-Matibet. Biexciton oscillator strength. *Physical Review B*, 80(20) :205313, November 2009.
- [152] Gerald Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les Éditions de Physique, 1988.

-
- [153] Yuhei Miyauchi, Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(8) :081410, August 2009.
- [154] Leonas Valkunas, Ying-Zhong Ma, and Graham R. Fleming. Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(11) :115432, March 2006.
- [155] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 89(11) :117401, August 2002.
- [156] Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical Review Letters*, 97(1) :017402, July 2006.
- [157] Y. Ekinici, H. H. Solak, and J. F. Löffler. Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods. *Journal of Applied Physics*, 104(8) :083107, October 2008.
- [158] Nikolai Berkovitch, Pavel Ginzburg, and Meir Orenstein. Concave plasmonic particles : Broad-band geometrical tunability in the near-infrared. *Nano Letters*, 10(4) :1405–1408, April 2010.
- [159] Amir Nevet, Nikolai Berkovitch, Alex Hayat, Pavel Ginzburg, Shai Ginzach, Ofir Sorias, and Meir Orenstein. Plasmonic nanoantennas for broad-band enhancement of two-photon emission from semiconductors. *Nano Letters*, 10(5) :1848–1852, May 2010.
- [160] Sarah E. Grefe, Daan Leiva, Stefan Mastel, Scott D. Dhuey, Stefano Cabrini, P. James Schuck, and Yohannes Abate. Near-field spatial mapping of strongly interacting multiple plasmonic infrared antennas. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(43) :18944–18950, October 2013.
- [161] Tim H. Taminiau, Robert J. Moerland, Frans B. Segerink, Laurens Kuipers, and Niek F. van Hulst. $\lambda/4$ resonance of an optical monopole antenna probed by single molecule fluorescence. *Nano Letters*, 7(1) :28–33, January 2007.
- [162] Hideo Iwase, Dirk Englund, and Jelena Vuckovic. Spontaneous emission control in high-extraction efficiency plasmonic crystals. *Optics Express*, 16(1) :426–434, January 2008.
- [163] O. L. Muskens, J. Treffers, M. Forcales, M. T. Borgström, E. P. A. M. Bakkers, and J. Gómez Rivas. Modification of the photoluminescence anisotropy of semiconductor nanowires by coupling to surface plasmon polaritons. *Optics Letters*, 32(15) :2097–2099, August 2007.
- [164] Padmnabh Rai, Nicolai Hartmann, Johann Berthelot, Gérard Colas-des Francs, Achim Hartschuh, and Alexandre Bouhelier. In-plane remote photoluminescence excitation of carbon nanotube by propagating surface plasmon. *Optics Letters*, 37(22) :4711–4713, November 2012.
- [165] Nicolai Hartmann, Giovanni Piredda, Johann Berthelot, Gérard Colas des Francs, Alexandre Bouhelier, and Achim Hartschuh. Launching propagating surface plasmon polaritons by a single carbon nanotube dipolar emitter. *Nano Letters*, 12(1) :177–181, January 2012.
- [166] Stefan Alexander Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications : Fundamentals and Applications*. Springer, May 2007.
- [167] Heinz Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, S.l., softcover reprint of the original 1st ed. 1988 edition edition, October 2013.
- [168] Anatoly V. Zayats, Igor I. Smolyaninov, and Alexei A. Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408(3–4) :131–314, March 2005.

- [169] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, August 2003.
- [170] Thomas W. Ebbesen, Cyriaque Genet, and Sergey I. Bozhevolnyi. Surface-plasmon circuitry. *Physics Today*, 61(5) :44–50, May 2008.
- [171] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition edition, November 2012.
- [172] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1991.
- [173] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Physical Review Letters*, 88(7) :077402, January 2002.
- [174] A. V. Shchegrov, I. V. Novikov, and A. A. Maradudin. Scattering of surface plasmon polaritons by a circularly symmetric surface defect. *Physical Review Letters*, 78(22) :4269–4272, June 1997.
- [175] A. A. Maradudin and W. M. Visscher. Electrostatic and electromagnetic surface shape resonances. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 60(2-4) :215–230, June 1985.
- [176] Igor I. Smolyaninov, David L. Mazzoni, and Christopher C. Davis. Imaging of surface plasmon scattering by lithographically created individual surface defects. *Physical Review Letters*, 77(18) :3877–3880, October 1996.
- [177] Petru Ghenuche, Sudhir Cherukulappurath, Tim H. Taminiau, Niek F. van Hulst, and Romain Quidant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Physical Review Letters*, 101(11) :116805, September 2008.
- [178] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl. Resonant optical antennas. *Science*, 308(5728) :1607–1609, October 2005.
- [179] Mikolaj Kajetan Schmidt, Sebastian Mackowski, and Javier Aizpurua. Control of single emitter radiation by polarization- and position-dependent activation of dark antenna modes. *Optics Letters*, 37(6) :1017–1019, March 2012.
- [180] Alberto G. Curto, Giorgio Volpe, Tim H. Taminiau, Mark P. Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F. van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329(5994) :930–933, August 2010.
- [181] Jack J. Mock, Ryan T. Hill, Aloyse Degiron, Stefan Zauscher, Ashutosh Chilkoti, and David R. Smith. Distance-dependent plasmon resonant coupling between a gold nanoparticle and gold film. *Nano Letters*, 8(8) :2245–2252, August 2008.
- [182] Weihua Zhang, Benjamin Gallinet, and Olivier J. F. Martin. Symmetry and selection rules for localized surface plasmon resonances in nanostructures. *Physical Review B*, 81(23) :233407, June 2010.
- [183] Mingzhao Liu, Tae-Woo Lee, Stephen K. Gray, Philippe Guyot-Sionnest, and Matthew Pelton. Excitation of dark plasmons in metal nanoparticles by a localized emitter. *Physical Review Letters*, 102(10) :107401, March 2009.
- [184] Jens Dorfmueller, Ralf Vogelgesang, Worawut Khunsin, Carsten Rockstuhl, Christoph Etrich, and Klaus Kern. Plasmonic nanowire antennas : Experiment, simulation, and theory. *Nano Letters*, 10(9) :3596–3603, September 2010.

-
- [185] F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, and J.-J. Greffet. Design of highly efficient metallo-dielectric patch antennas for single-photon emission. *Optics Express*, 22(3) :2337–2347, February 2014.
- [186] Kerry J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424(6950) :839–846, August 2003.
- [187] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, and J. Gómez Rivas. Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas. *Nano Letters*, 7(9) :2871–2875, September 2007.
- [188] E. Dulkeith, M. Ringler, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Muñoz Javier, and W. J. Parak. Gold nanoparticles quench fluorescence by phase induced radiative rate suppression. *Nano Letters*, 5(4) :585–589, April 2005.
- [189] Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11) :113002, March 2006.
- [190] C. Sauvan, J. P. Hugonin, I. S. Maksymov, and P. Lalanne. Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators. *Physical Review Letters*, 110(23) :237401, June 2013.
- [191] Michel Bosman, Lei Zhang, Huigao Duan, Shu Fen Tan, Christian A. Nijhuis, Cheng-Wei Qiu, and Joel K. W. Yang. Encapsulated annealing : Enhancing the plasmon quality factor in lithographically-defined nanostructures. *Scientific Reports*, 4, July 2014.
- [192] Yun-Feng Xiao, Bei-Bei Li, X. Jiang, Xiaoyong Hu, Yan Li, and Qihuang Gong. High quality factor, small mode volume, ring-type plasmonic microresonator on a silver chip. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(3) :035402, February 2010.
- [193] Kuo-Ping Chen, Vladimir P. Drachev, Joshua D. Borneman, Alexander V. Kildishev, and Vladimir M. Shalaev. Drude relaxation rate in grained gold nanoantennas. *Nano Letters*, 10(3) :916–922, March 2010.
- [194] J. R. Sambles. Grain-boundary scattering and surface plasmon attenuation in noble metal films. *Solid State Communications*, 49(4) :343–345, January 1984.
- [195] Shuang Zhang, Yong-Shik Park, Yongmin Liu, Thomas Zentgraf, and Xiang Zhang. Far-field measurement of ultra-small plasmonic mode volume. *Optics Express*, 18(6) :6048–6055, March 2010.
- [196] Karl Joulain, Rémi Carminati, Jean-Philippe Mulet, and Jean-Jacques Greffet. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. *Physical Review B*, 68(24) :245405, December 2003.
- [197] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Letters*, 13(4) :1516–1521, April 2013.
- [198] R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet. Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances. *Physical Review Letters*, 104(2) :026802, January 2010.
- [199] C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J. C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, and C. Girard. Imaging the local density of states of optical corrals. *Physical Review Letters*, 88(9) :097402, February 2002.

- [200] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, and A. Muray. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope : I. light is efficiently transmitted through /16 diameter apertures. *Ultramicroscopy*, 13(3) :227–231, 1984.
- [201] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution /20. *Applied Physics Letters*, 44(7) :651–653, April 1984.
- [202] A. Drezet, A. Hohenau, J. R. Krenn, M. Brun, and S. Huant. Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience. *Micron*, 38(4) :427–437, June 2007. arXiv : 0711.2648.
- [203] R. Esteban, R. Vogelgesang, J. Dorfmueller, A. Dmitriev, C. Rockstuhl, C. Etrich, and K. Kern. Direct near-field optical imaging of higher order plasmonic resonances. *Nano Letters*, 8(10) :3155–3159, October 2008.
- [204] Zhen Zhang, Phillip Ahn, Biqin Dong, Oluwaseyi Balogun, and Cheng Sun. Quantitative imaging of rapidly decaying evanescent fields using plasmonic near-field scanning optical microscopy. *Scientific Reports*, 3, September 2013.
- [205] Miriam Böhmmler, Nicolai Hartmann, Carsten Georgi, Frank Hennrich, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Achim Hartschuh. Enhancing and redirecting carbon nanotube photoluminescence by an optical antenna. *Optics Express*, 18(16) :16443–16451, August 2010.
- [206] Takerou Sakashita, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Plasmon-assisted photoluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes on metal surfaces. *Applied Physics Letters*, 97(6) :063110, August 2010.
- [207] Guosong Hong, Scott M. Tabakman, Kevin Welscher, Hailiang Wang, Xinran Wang, and Hongjie Dai. Metal-enhanced fluorescence of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45) :15920–15923, November 2010.
- [208] Jie-Yun Yan, Wei Zhang, Suqing Duan, Xian-Geng Zhao, and Alexander O. Govorov. Optical properties of coupled metal-semiconductor and metal-molecule nanocrystal complexes : Role of multipole effects. *Physical Review B*, 77(16) :165301, April 2008.
- [209] Prashant K. Jain, Debraj Ghosh, Roi Baer, Eran Rabani, and A. Paul Alivisatos. Near-field manipulation of spectroscopic selection rules on the nanoscale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(21) :8016–8019, May 2012.
- [210] Mai Takase, Hiroshi Ajiki, Yoshihiko Mizumoto, Keiichiro Komeda, Masanobu Nara, Hideki Nabika, Satoshi Yasuda, Hajime Ishihara, and Kei Murakoshi. Selection-rule breakdown in plasmon-induced electronic excitation of an isolated single-walled carbon nanotube. *Nature Photonics*, 7(7) :550–554, July 2013.
- [211] G. Schider, J. R. Krenn, A. Hohenau, H. Ditlbacher, A. Leitner, F. R. Aussenegg, W. L. Schaich, I. Puscasu, B. Monacelli, and G. Boreman. Plasmon dispersion relation of au and ag nanowires. *Physical Review B*, 68(15) :155427, October 2003.
- [212] Mark W. Knight, Jonathan Fan, Federico Capasso, and Naomi J. Halas. Influence of excitation and collection geometry on the dark field spectra of individual plasmonic nanostructures. *Optics Express*, 18(3) :2579–2587, February 2010.
- [213] Samuel D. Stranks, Johannes K. Sprafke, Harry L. Anderson, and Robin J. Nicholas. Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers. *ACS Nano*, 5(3) :2307–2315, March 2011.

-
- [214] Cyrielle Roquelet, Fabien Vialla, Carole Diederichs, Philippe Roussignol, Claude Delalande, Emmanuelle Deleporte, Jean-Sébastien Lauret, and Christophe Voisin. Local field effects in the energy transfer between a chromophore and a carbon nanotube : A single-nanocompound investigation. *ACS Nano*, 6(10) :8796–8802, October 2012.
- [215] C. Roquelet, B. Langlois, F. Vialla, D. Garrot, J. S. Lauret, and C. Voisin. Light harvesting with non covalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Chemical Physics*, 413 :45–54, February 2013.
- [216] Guillaume Clavé, Géraud Delport, Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, Fabien Vialla, Benjamin Langlois, Romain Parret, Christophe Voisin, Philippe Roussignol, Bruno Jousset, Alexandre Gloter, Odile Stephan, Arianna Filoramo, Vincent Derycke, and Stéphane Campidelli. Functionalization of carbon nanotubes through polymerization in micelles : A bridge between the covalent and noncovalent methods. *Chemistry of Materials*, 25(13) :2700–2707, July 2013.
- [217] D. Legrand, C. Roquelet, G. Lanty, Ph Roussignol, X. Lafosse, S. Bouchoule, E. Deleporte, C. Voisin, and J. S. Lauret. Monolithic microcavity with carbon nanotubes as active material. *Applied Physics Letters*, 102(15) :153102, April 2013.
- [218] R. Miura, S. Imamura, R. Ohta, A. Ishii, X. Liu, T. Shimada, S. Iwamoto, Y. Arakawa, and Y. K. Kato. Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters. July 2014.
- [219] Christophe Galland and Ataç Imamoğlu. All-optical manipulation of electron spins in carbon-nanotube quantum dots. *Physical Review Letters*, 101(15) :157404, October 2008.
- [220] Simon Rips and Michael Hartmann. Quantum information processing with nanomechanical qubits. *Physical Review Letters*, 110(12), March 2013.
- [221] N. Akopian, G. Patriarche, L. Liu, J.-C. Harmand, and V. Zwiller. Crystal phase quantum dots. *Nano Letters*, 10(4) :1198–1201, April 2010.
- [222] Olivier J. F. Martin and Nicolas B. Piller. Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds. *Physical Review E*, 58(3) :3909–3915, September 1998.
- [223] R. Carminati, J. J. Greffet, C. Henkel, and J. M. Vigoureux. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Optics Communications*, 261(2) :368–375, May 2006.
- [224] Le-Wei Li, Pang-Shyan Kooi, Mook-Seng Leong, and Tat-Soon Yee. Electromagnetic dyadic green’s function in spherically multilayered media. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 42(12) :2302–2310, December 1994.

Annexe A

Spectroscopie de nanocristaux PbS

Durant le lancement du projet de couplage de nano-émetteur à des antennes plasmoniques, nous avons considérés étudier plusieurs émetteurs. Parmi ceux-ci figuraient des nanocristaux (NCs) PbS dont l'émission est proche de $1.55\ \mu\text{m}$. Nous présentons ici quelques résultats obtenus par spectroscopie sur ces échantillons et les raisons qui nous ont poussé à concentrer nos recherches sur le nanotube de carbone.

Les NCs PbS que nous avons étudiés ont été fabriqués par Emmanuel Lhuillier à l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles (ESPCI). Nous nous sommes intéressés aux nanocristaux d'une part puisque ces systèmes sont peu connus et qu'il est intéressant de caractériser leur luminescence et leur réponse en spectroscopie pompe-sonde. D'autre part, puisqu'ils possèdent *a priori* un rendement quantique de photoluminescence plus important que celui des nanotubes, ils sont donc plus faciles à détecter. Ces nanocristaux représentent ainsi un système alternatif au nanotube pour étudier le système émetteur-antenne. Nous les avons cependant écartés après quelques études.

Nous avons étudié la photoluminescence de différents types de nanocristaux de diamètre d'environ 6 nm (coeur PbS avec chaîne organique (acide oléique), coeur PbS avec coquille CdS) dans différents solvants (PMMA et chloroforme, tetrachloroethylene (TCE), Toluène, Cyclohexane) et pour différentes concentrations (concentration mère de concentration inconnue (solution noire à l'oeil). La concentration la plus faible correspond à la solution mère diluée 30 fois (solution transparente). Différentes techniques de dépôts et de séchage ont également été testées (pipette, trempette, tournette, soufflette). Le régime de concentration qui nous intéresse est celui qui permet d'approcher le régime de l'émetteur unique. C'est pourquoi nous n'avons pas déterminé la concentration de la solution mère fournie par Emmanuel Lhuillier et que nous nous sommes concentrés en particulier sur les solutions diluées 30 fois. Nous avons été confrontés à un comportement complexe des NCs :

- des variations de la longueur d'onde d'émission (1300 nm à 1400 nm) et de la largeur de raie inhomogène en fonction du solvant (supérieure à 100 meV),
- un photoblanchiment accru dans certains solvants, en particulier avec le TCE,
- un comportement erratique des NCs en solution dont la concentration est NCs est diminuée 30 fois.

Nous n'avons pas déterminé l'origine exacte des variations spectrales des NCs en fonction du solvant. Il est probable qu'une reconfiguration des ligands protégeant le NC ou leur liaison à des molécules du solvant influe sur l'énergie de la raie d'émission du NC.

Ce qui pose davantage problème est le comportement des NCs aux faibles concentrations. Les NCs ont tendance à s'agréger en amas qu'il est possible de repérer à l'aide de l'imagerie visible. Cependant, de la luminescence n'a été observée que sur une très faible proportion du nombre d'amas étudiés. Et aucune luminescence n'a été observée lors de phase d'exploration systématique de zones sans amas. Il s'avère que les NCs sont très sensibles à leur environnement en solution, en particulier à la concentration de la solution dans laquelle ils sont plongés. Les ligands protégeant les NCs sont davantage susceptibles de se délier des NCs dans des solutions à faible concentration, et la luminescence des NCs en est supprimée.

Nous avons remarqué que, lorsque les NCs sont distribués aléatoirement sur un champ d'antenne, la distribution des NCs épouse parfois la forme des antennes. Il est possible que les NCs aient une affinité électromagnétique ou chimique avec l'or. Ceci peut être un avantage puisque l'accord spatial entre l'émetteur et l'antenne pourrait être réalisé spontanément grâce à une géométrie d'antenne étudiée dans ce but.

La physique complexe des NCs et leur sensibilité extrême à l'environnement au sein de leur solution (comme leur faible temps de conservation dans un régime très dilué) nous a poussé à concentrer les expériences sur les nanotubes dont nous maîtrisons mieux le comportement, dans l'idée d'étudier les nanocristaux avec l'expérience acquise sur le système nanotube-antenne.

Annexe B

Spectroscopie d'un nanofil unique d'InP

Nous présentons dans cette annexe l'étude de nanofils uniques d'InP qui a permis de calibrer notre dispositif à l'échelle de l'objet unique.

Les nanofils d'InP sont plus épais (diamètre de 50 à 100 nm) que les nanotubes de carbone, et possèdent un rendement quantique de photoluminescence plus important. Ainsi, d'une part il est possible de les repérer sur un échantillon par imagerie visible (voir Fig. B.1) et d'autre part leur niveau de signal de photoluminescence est plus important que celui des nanotubes. C'est pourquoi avant de tenter d'observer la luminescence d'un nanotube unique, nous nous sommes intéressés au nanofil d'InP qui représente un système test pour notre expérience de micro-photoluminescence.

Notre échantillon de nanofil d'InP a été fabriqué par Jean-Christophe Armand du Laboratoire de Photonique et de Nanostructure (LPN). Les nanofils d'InP sont dispersés sur un substrat de silicium comportant une grille qui permet un repérage efficace sur l'échantillon. La Fig. B.1 montre une image d'un de ces nanofils, obtenue avec notre dispositif d'imagerie visible.

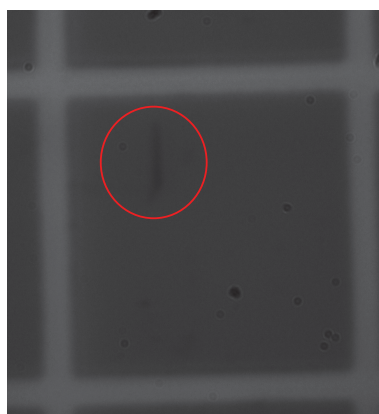


FIGURE B.1 – Imagerie d'un nanofil unique. Mettre une échelle.

Avec notre montage expérimental de micro-photoluminescence, nous avons pu résoudre spatialement et spectralement le signal de ce nanofil unique. La Fig. B.2

présente les spectres correspondants à deux points repérés par les croix sur la carte de photoluminescence (dédoublée pour plus de clarté). Les spectres sont tracés en double échelle (à gauche) et sur une échelle commune (à droite).

Sur la carte de photoluminescence, un pixel correspond à une surface d'environ

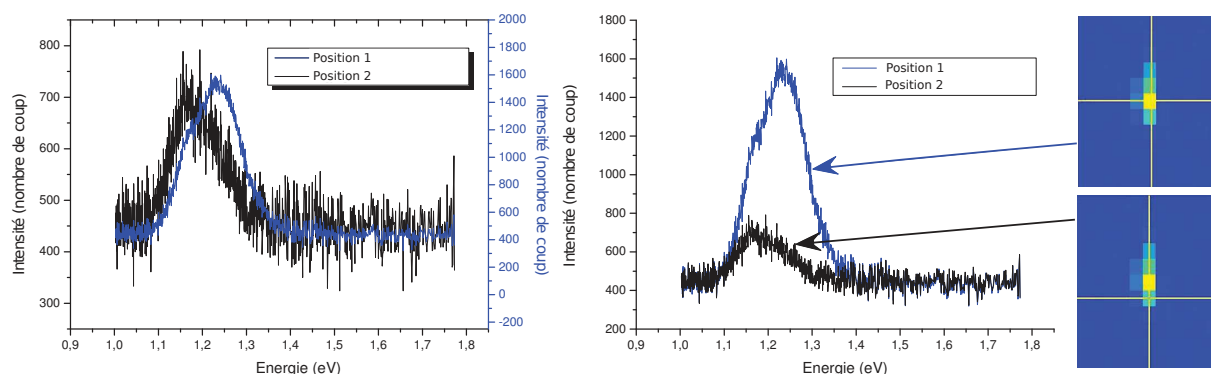


FIGURE B.2 – Résolution spatiale et spectrale d'un nanofil InP. A gauche : Spectres superposés en double échelle enregistré en deux zones du nanofil. Au centre : Les mêmes spectres superposés à la même échelle. A droite : Carte de PL montrant la séparation spatiale des deux zones du nanofil pour lesquels les spectres sont présentés.

$0.7 \mu\text{m}$ par $0.7 \mu\text{m}$ sur l'échantillon. La photoluminescence du nanofil apparaît sur une surface d'environ $10 \mu\text{m}$ par $30 \mu\text{m}$. Elle varie en intensité et en énergie selon la zone du nanofil explorée. Sur les deux spectres présentés, le signal intégré sur 10 secondes varie de 1200 coups avec un maximum centré à 1.25 eV pour la position 1 (voir Fig. B.2), à 250 coups avec un maximum centré à 1.17 eV pour la position 2. Si ces variations étaient le reflet du décalage spatiale entre le spot d'excitation et le nanofil, alors seule l'intensité des spectres varierait.

D'une façon générale, la réponse d'un nanofil d'InP est complexe. Lors de la formation du nanofil, les atomes de Zinc peuvent se lier dans une structure cristalline Zinc blende ou wurtzite, et ce de façon peu contrôlée par l'expérimentateur. L'empilement de couches cristallines de structure Zinc Blende (maille cristalline cubique) et wurtzite (maille cristalline hexagonale) conduit à la formation de défauts qui impactent l'énergie d'émission du nanofil [221]. Ceci de façon similaire à l'impact des défauts du nanotube de carbone sur les énergies des porteurs de charges. Les variations spectrales entre les deux zones du nanofils que nous présentons sur la Fig. B.2 sont les conséquences de ces défauts d'empilement.

Ce comportement du nanofil mériterait des études plus poussée sur la physique introduite par ces défauts. Cependant, le nanofil a pour le moment uniquement été utilisé pour vérifier que l'expérience de micro-photoluminescence permet de résoudre un émetteur unique. Nous avons pu observer des variations de signaux à une échelle du diamètre du nanofil (légèrement inférieur à 100 nm), ce qui montre que la résolution spatiale de l'expérience est bonne. En terme d'efficacité de collection, on observe un signal du nanofil de 500 coups par seconde sous une puissance d'excitation de 10 kW.cm^{-2} . La sensibilité de l'expérience est donc également bonne.

Nous avons profité de cet échantillon de nanofil pour étudier l'impact sur la qualité des mesures, de l'insertion d'une vitre de cryostat entre l'échantillon et l'objectif. En effet, à terme, l'expérience de micro-photoluminescence doit être adaptée à des études aux températures cryogéniques. Pour cela, l'échantillon doit être placé dans un cryostat et l'insertion de la vitre du cryostat sur le chemin optique peut avoir une influence forte sur la qualité des mesures. De façon à quantifier cet impact, nous avons étudié l'influence de la vitre du cryostat sur la résolution de la carte de PL. La Fig. B.3 montre la comparaison de la carte de photoluminescence du même nanofil hors cryostat puis sous cryostat. La surface de l'échantillon explorée est la même pour ces deux cartes. Sous cryostat, le nanofil apparaît plus diffus, la carte de PL perd drastiquement en pouvoir séparateur spatial, malgré l'augmentation du nombre de points de mesure sur la même surface. En ce qui concerne l'allure du spectre, celui-ci est très large à température ambiante et varie d'une position à une autre sur le nanofil, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Il est donc difficile de déterminer les variations spectrales introduites par la vitre, d'autant plus qu'elle réduit le pouvoir séparateur spatial.

En conclusion, l'introduction de la vitre du cryostat sur le chemin optique conduit à une perte de résolution sur la carte de photoluminescence qui apparaît floutée.

Pour effectuer des mesures à des températures cryogéniques, il sera donc nécessaire d'utiliser un objectif de microscope adapté au travail sous cryostat. Nous avons pour cela fait l'acquisition d'un objectif Olympus LC Plan N 50 \times /0.65 à grande distance de travail, qui compense la modification du chemin optique induit par la vitre du cryostat.

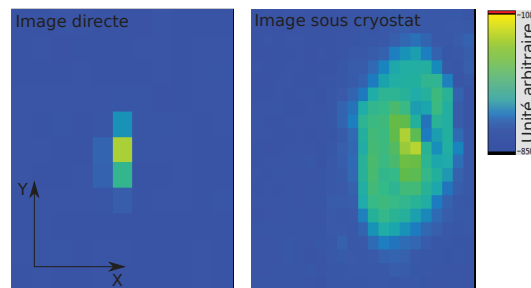


FIGURE B.3 – Comparaison des cartes de photoluminescence d'un nanofil unique sous la vitre du cryostat avec celle d'un nanofil directement placé sous l'objectif de microscope. La surface explorée est commune aux deux cartes. Seul le nombre de point de mesure (pour une même surface spatiale) est augmenté sur la carte de photoluminescence du nanofil sous la vitre du cryostat.

Annexe C

Interaction émetteur-antenne dans le formalisme de Green

Au cours du développement de l'expérience de micro-photoluminescence, nous avons tenté d'écrire un programme informatique pour déterminer les résonances des antennes plasmoniques, pour toute géométrie. Nous avons choisis de modéliser la physique de l'antenne par la technique : *Discret Dipole Approximation* (DDA). Elle consiste en discrétiser le matériaux de l'antenne en de nombreux dipôles, puis de calculer la réponse de chacun de ces dipôles à un champ exciteur. L'interaction de chacun des dipôles avec le champ incident et leurs interactions mutuelles, permettent de reconstruire le champ électrique diffusé par l'antenne. On peut alors déterminer la section efficace de diffusion de l'antenne et identifier ses résonances.

Ce travail numérique s'est avéré compliqué en 3D, et il a été repris récemment par Emmanuel Rousseau à 1D puis 2D. La théorie sous-jacente à la DDA permet de développer une vision complète de l'interaction électromagnétique entre l'émetteur et l'antenne. C'est pourquoi nous souhaitons l'introduire dans cette annexe. Cette annexe est avant tout destinée aux doctorants souhaitant s'intéresser à l'influence de l'environnement électromagnétique sur l'émission d'un nano-émetteur, formulée dans le formalisme de Green. Elle doit être considérée comme une aide introductive regroupant des bases descriptives et fournissant quelques références d'articles offrant une description plus poussée.

Nous allons d'abord décrire la propagation du champ électromagnétique dans un environnement inhomogène. Plus précisément, nous considérerons un milieu dont les propriétés électromagnétiques sont homogènes et isotropes, dans lequel se trouve un diffuseur (l'antenne plasmonique à terme). En particulier nous détaillerons les calculs permettant d'obtenir l'expression du champ électrique en tout point de l'espace. Cela permettra de calculer le champ diffusé et de déterminer les résonance du diffuseur. Nous verrons ensuite quelle est l'influence du diffuseur sur l'environnement électromagnétique dans lequel est plongé l'émetteur, et les modifications que cela implique sur son émission spontanée.

C.1 Propagation du champ dans un milieu non-homogène

Équation de propagation du champ électromagnétique dans un milieu non-homogène

Nous considérons l'ensemble de l'émetteur comme étant un dipôle. En ce sens, nous traitons de l'émission d'un dipôle en omettant toute dépendance en la nano-structure dans laquelle il évolue. Ce dipôle est situé en \mathbf{r}_0 dans un milieu homogène, uniforme et linéaire de constante diélectrique ϵ_B . Le dipôle est modélisé par une source du courant $\mathbf{j}_s(\mathbf{r})$ telle que :

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (\text{C.1})$$

Un diffuseur de constante diélectrique ϵ_d est introduit dans ce milieu, comme schématisé sur la Fig. C.1. Il induit une inhomogénéité des propriétés électromagnétiques qui donnera lieu à une diffusion du champ électromagnétique rayonné par le dipôle.

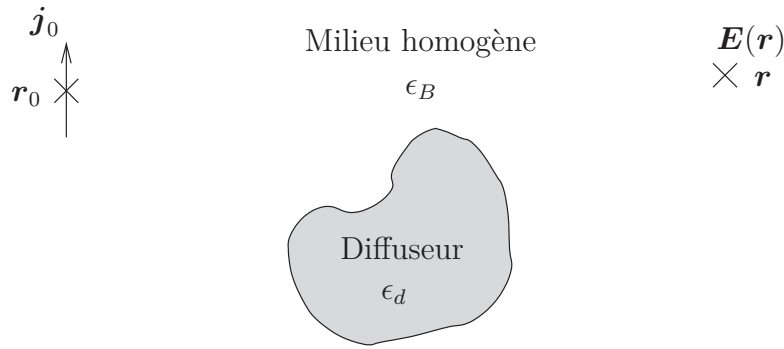


FIGURE C.1 – Représentation de la source en \mathbf{r}_0 , du diffuseur dans un fond homogène, et d'un point arbitraire où le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est calculé.

Les équations de Maxwell permettent d'écrire l'équation de propagation du champ électromagnétique généré par le dipôle source :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\mathbf{j}_0(\mathbf{r}) + \epsilon(\mathbf{r}) \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r})}{\partial t} \right) = 0, \quad (\text{C.2})$$

où

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \epsilon_B & \text{si } \mathbf{r} \notin \text{diffuseur}, \\ \epsilon_d & \text{si } \mathbf{r} \in \text{diffuseur}. \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

On cherche une solution harmonique du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. En effectuant une transformée de Fourier sur la source $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) \propto e^{-i\omega t}$, l'équation de propagation devient :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \mu_0 \mathbf{j}_s(\mathbf{r}), \quad (\text{C.4})$$

où $k_0 = \frac{\omega}{c}$.

Cette équation différentielle peut être complexe à résoudre, en particulier à cause des variations spatiales de la constante diélectrique. En revanche, nous connaissons le champ rayonné par un dipôle dans un milieu homogène et isotrope. Nous allons donc tirer partie de la linéarité des équations de Maxwell en écrivant le champ total comme la somme du champ rayonné par le dipôle dans le milieu homogène et du champ diffusé par l'inhomogénéité. Pour ce faire, nous introduisons la quantité $\Delta\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_B$ dont les valeurs sont :

$$\Delta\epsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{r} \notin \text{diffuseur}, \\ \epsilon_d - \epsilon_B & \text{si } \mathbf{r} \in \text{diffuseur}. \end{cases} \quad (\text{C.5})$$

En injectant cette quantité dans l'équation (C.4) on obtient :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon_B \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}_s(\mathbf{r}) + k_0^2 \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.6})$$

Pour faire apparaître plus distinctement la contribution de la source $\mathbf{j}_s(\mathbf{r})$ et celle du diffuseur (à travers $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$), nous remarquons que la polarisation induite dans le diffuseur crée un courant

$$\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_0 \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})) = -i\omega\epsilon_0 \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.7})$$

Cette expression, une fois injectée dans (C.6), permet de distinguer plus clairement les contributions de la source et du diffuseur :

$$\nabla \times \nabla \times [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r})] - k_0^2 \epsilon_B [\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r})] = i\omega\mu_0 [\mathbf{j}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r})]. \quad (\text{C.8})$$

Le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est décomposé en un champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ produit par le courant $\mathbf{j}_s(\mathbf{r})$ et un champ $\mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ induit par la réponse du diffuseur.

En notant $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ le courant total, on peut unifier l'écriture :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) - k_0^2 \epsilon_B \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}). \quad (\text{C.9})$$

Expression du champ en fonction du tenseur de Green

Afin d'introduire le tenseur de Green, notons :

$$\mathcal{L} = \nabla \times \nabla \times - k_0^2 \epsilon_B, \quad (\text{C.10})$$

l'opérateur linéaire apparaissant dans l'équation de propagation (C.9).

L'équation

$$\mathcal{L}\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (\text{C.11})$$

est d'une façon générale difficile à résoudre à cause du double rotationnel et de la géométrie étendue du diffuseur. Afin d'outrepasser ces difficultés et de déterminer le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, il est intéressant d'introduire la fonction de réponse du milieu à une excitation ponctuelle. Cette fonction de réponse est le tenseur de Green $\vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ vérifiant l'équation :

$$\mathcal{L}\vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbb{1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{C.12})$$

où $\mathbb{1}$ est la matrice identité. Le rôle de fonction de réponse de $\vec{\vec{G}}$ sera plus clair lorsque nous aurons introduit son lien avec le champ électromagnétique.

L'équation (C.12) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \int \mathcal{L} \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' &= \int \mathbf{j}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \\ &= \mathbf{j}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

En combinant (C.13) à (C.11) on obtient :

$$\mathcal{L} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int \mathcal{L} \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{C.14})$$

En considérant que \mathcal{L} peut être sortie de l'intégrale¹, on obtient finalement l'expression du champ en fonction du tenseur de Green :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{C.15})$$

La quantité $\vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ lie le champ électromagnétique en \mathbf{r} à un courant ponctuel $\mathbf{j}(\mathbf{r}')$, en prenant en compte la réponse de l'environnement entre les deux points de l'espace \mathbf{r} et \mathbf{r}' . Dans notre exemple, où l'on distingue l'effet de la source de celui du diffuseur par $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$, l'expression (C.15) fait alors intervenir le tenseur de Green du milieu homogène $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Nous qualifions ce tenseur de Green de celui de l'espace libre.

Tenseur de Green de l'espace libre

Avant de discuter de l'expression (C.15) en fonction du tenseur de Green de l'espace libre, nous souhaitons déterminer l'expression de $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Pour ce faire, il est préférable de déterminer au préalable l'expression de la fonction de Green scalaire $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de l'espace libre. Cette fonction scalaire, plus facile à exprimer que son équivalent tensoriel, est au potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ ce que $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est au champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. C'est à dire une fonction de réponse qui lie $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ à $\mathbf{j}(\mathbf{r})$.

Les caractères scalaire ou tensoriel des fonctions de réponses $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ proviennent de la correspondance entre le courant $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ et les quantités $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. À la composante j_x du courant est associé une composante A_x du potentiel vecteur, tandis que trois composantes E_x, E_y, E_z du champ électrique sont générées par j_x . Le champ électrique nécessite une fonction de réponse (à la source $\mathbf{j}(\mathbf{r})$) qui soit tensorielle, tandis que le potentiel vecteur nécessite une fonction de réponse scalaire.

Pour déterminer $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, on cherche l'expression de la fonction de réponse scalaire vérifiant l'équation de propagation de $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\mathbf{r})}{\partial t^2} = \mu_0 \mathbf{j}(\mathbf{r}), \quad (\text{C.16})$$

1. À propos du comportement mathématique de $\mathcal{L} \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}')$ sous l'intégration suivant la géométrie du système étudié : J. V. Bladel, "Some remarks on Green's dyadic for infinite space," IRE Trans. Antennas Propag. 9, 563–566 (1961).

où Δ est l'opérateur laplacien. Cette équation de propagation pour un point source peut être écrite en considérant une dépendance harmonique avec le temps :

$$\Delta g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + k^2 g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{C.17})$$

La solution à cette équation est :

$$g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \quad (\text{C.18})$$

où R est le module du vecteur $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

De part (C.17), $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ peut être exprimé à partir de $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 \int g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{C.19})$$

Remarquons la similitude entre l'expression de $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ en fonction de $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et l'expression de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ en fonction de $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Cette similitude suggère qu'une façon de lier $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ à $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est d'utiliser le lien entre $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{A}(\mathbf{r})$.

En combinant les deux équations suivantes :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r})}{\partial t} - \nabla V(\mathbf{r}) \quad (\text{Maxwell-Faraday dans la jauge de Lorentz}), \quad (\text{C.20})$$

$$0 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial t} + \nabla \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (\text{Condition de la jauge de Lorentz}), \quad (\text{C.21})$$

on obtient :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega \left[1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (\text{C.22})$$

où une dépendance harmonique en temps est supposée. Par identification avec les équations (C.15) et (C.19), on trouve :

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[1 + \frac{1}{k^2} \nabla \nabla \right] \mathbb{1} g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{C.23})$$

Cette expression peut être explicitée comme [222] :

$$\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \left[\frac{\mathbb{1} R^2 - \overleftrightarrow{\mathbf{R}} \mathbf{R}}{R^2} + \frac{i}{k} \frac{\mathbb{1} R^2 - 3 \overleftrightarrow{\mathbf{R}} \mathbf{R}}{R^3} - \frac{1}{k^2} \frac{\mathbb{1} R^2 - 3 \overleftrightarrow{\mathbf{R}} \mathbf{R}}{R^4} \right], \quad (\text{C.24})$$

où $\overleftrightarrow{\mathbf{R}} \mathbf{R} = \mathbf{R} \mathbf{R}^T$, avec \mathbf{R}^T la transposée de la distance entre la source et le point d'observation :

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_x - \mathbf{r}'_x \\ \mathbf{r}_y - \mathbf{r}'_y \\ \mathbf{r}_z - \mathbf{r}'_z \end{pmatrix} \quad (\text{C.25})$$

L'expression (C.24) permet de mettre en avant la structure de $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sous la forme de la somme de trois termes proportionnels à R^{-1} , R^{-2} et R^{-3} .

Le premier terme, évoluant en R^{-1} , est dominant dans le régime de champ lointain et caractérise une onde sphérique sortante. Le dernier terme, proportionnel à R^{-3} , est dominant dans le régime du champ proche et est associé à une description électrostatique du champ. En effet sur des distances aussi courtes que celles caractéristiques du champ proche ($kR \ll 1$), le terme de propagation e^{ikR} tend vers 1 et les notions de propagation disparaissent. Enfin le terme en R^{-2} caractérise un régime transitoire entre le champ proche et le champ lointain.

Discutons maintenant de l'expression de (C.15) en fonction du tenseur de Green de l'espace libre $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, et de l'interprétation du rôle de ce dernier. La contribution de $\mathbf{j}_0(\mathbf{r})$ génère le champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, tandis que la contribution de $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}')$ génère le champ induit (voir Fig. C.2), tel que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + i\omega\mu_0 \int \vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{C.26})$$

où

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_{\text{Espace}} \vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_s(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = i\omega\mu_0 \vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \mathbf{j}_0, \quad (\text{C.27})$$

$$\mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_{\text{Diffuseur}} \vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (\text{C.28})$$

L'intégration est effectuée sur tout l'espace pour la détermination de $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$, tandis qu'on peut se restreindre au volume du diffuseur pour la détermination de $\mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$. En effet, $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}') \propto \Delta\epsilon(\mathbf{r}') = 0$ pour tout $\mathbf{r}' \notin \text{diffuseur}$.

L'utilisation du tenseur de Green de l'espace libre permet d'obtenir la contribution $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ de la source par propagation dans l'espace libre. De façon similaire, $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ permet d'obtenir la contribution de chaque point \mathbf{r}' du diffuseur, comme si ce point source secondaire était plongé dans l'espace libre (voir Fig. C.2). C'est en intégrant la contribution de chaque point du diffuseur que l'on obtient le champ $\mathbf{E}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ apparaissant dans l'équation (C.15).

Cette décomposition du champ électrique total $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ nécessite que $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}')$ soit

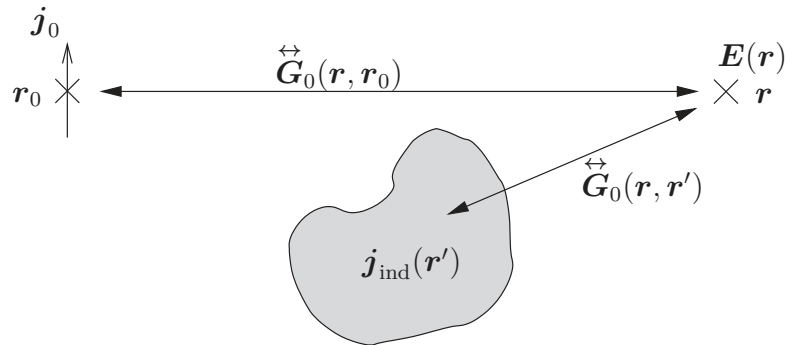


FIGURE C.2 – Représentation de la contribution au champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ de la source en \mathbf{r}_0 et d'un point \mathbf{r}' du diffuseur. La contribution totale du diffuseur est obtenue par intégration sur le volume du diffuseur de la contribution ponctuelle $\vec{\vec{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}')$.

connu. Ceci conduit à une expression auto-cohérente du champ électrique. En effet,

le courant induit $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}')$ dépend du champ électrique total $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ au point \mathbf{r}' (voir (C.7)). Ainsi, pour connaître $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, il est nécessaire au préalable d'obtenir $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ en appliquant (C.26) à l'intérieur du diffuseur pour chaque point \mathbf{r}'' du volume du diffuseur (voir Fig. C.3). Cependant, ceci nécessite que $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}'')$ soit connu, et ainsi de suite. On voit apparaître ici un algorithme récursif. Ainsi, bien que l'expression

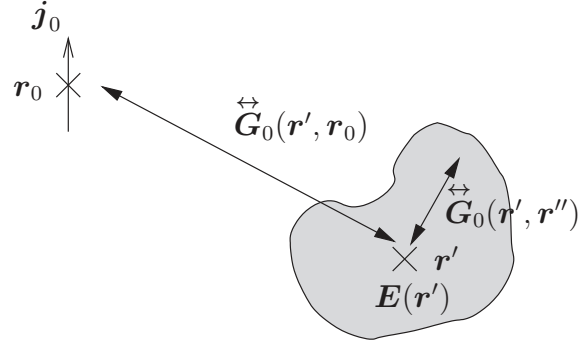


FIGURE C.3 – Représentation de la contribution au champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ de la source en \mathbf{r}_0 et d'un point \mathbf{r}'' du diffuseur. La contribution totale du diffuseur est obtenu par intégration sur le volume du diffuseur de la contribution ponctuelle $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r}'')$.

de $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ soit connu, la contrepartie de son utilisation pour exprimer le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est que l'équation (C.26) est une expression auto-cohérente difficile à résoudre. Cependant grâce à des méthodes numériques telles que la *Discrete Dipole Approximation* (DDA), qui consiste à discrétiser l'équation (C.26), il est possible d'obtenir $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Cette méthode est applicable à des diffuseurs de géométrie quelconque, mais dont la taille caractéristique est limité par la puissance de calcul informatique.

La restriction au volume de diffuseur dans l'intégration (C.28) réduit considérablement la puissance de calcul numérique nécessaire à une simulation. Cependant lors de nos tentatives de simulation en 3 dimensions spatiales, il est apparu que les temps de calcul de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ divergent pour des sphères simulées par 12 dipôles sur son rayon. Ceci correspond à environ $2 \cdot 10^4$ dipôles au total pour décrire le diffuseur sphérique. Pourtant la machine de calcul que nous utilisons possède une mémoire importante avec 24 Go de ram. Il est donc apparu judicieux de réaliser des simulations en 2 dimensions plutôt que 3 dimensions, ce qui est un travail en cours au sein de notre équipe.

Expression du tenseur de Green total

Une alternative permettant de réduire considérablement les temps de calcul est d'utiliser une fonction de réponse totale qui rend compte de l'ensemble du diffuseur. L'expression de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ (C.26), déterminée à partir du courant total $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$, distingue explicitement la contribution $\mathbf{j}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ du diffuseur de celle de la source. Cependant, d'une façon idéale, l'ensemble de l'environnement (espace libre plus diffuseur) peut être pris en compte à travers une fonction de Green totale $\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Celle-ci est composée de la fonction de réponse de l'espace libre $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et de la fonction de réponse du diffuseur que nous allons définir bientôt. Dans ce

cas, la seule contribution au champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est celle de la source $\mathbf{j}_s(\mathbf{r}')$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{j}_s(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'. \quad (\text{C.29})$$

Cette expression est à opposée à l'expression (C.26).

L'équation (C.29) indique que la propagation du champ électromagnétique de la source vers le point d'observation \mathbf{r} est déterminée par $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Cette fonction de réponse connecte les deux points d'espace \mathbf{r} et \mathbf{r}' en prenant en compte l'aspect inhomogène de l'environnement, en plus de la propagation dans l'espace libre.

$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ peut être développé en fonction du tenseur de Green de l'espace libre $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et d'un tenseur de Green $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, tel que :

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (\text{C.30})$$

La fonction de réponse $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ prend en compte la diffusion du champ $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ par l'inhomogénéité toute entière, comme le schématise la Fig. C.4.

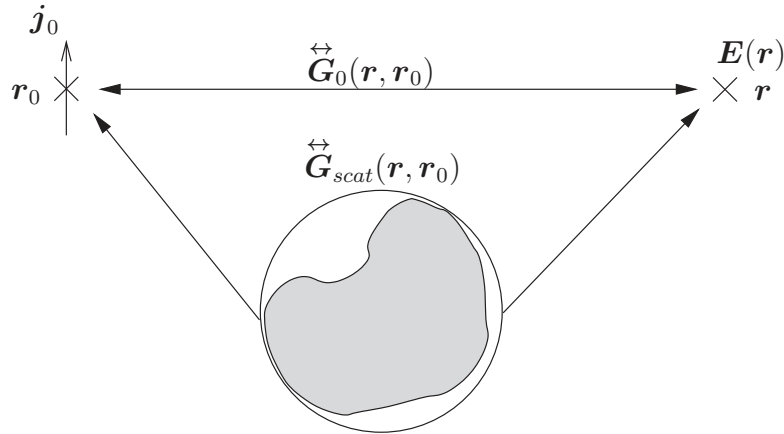


FIGURE C.4 – Représentation de la contribution au champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ de la source en \mathbf{r}_0 et du diffuseur. La contribution totale du diffuseur est obtenue à travers la fonction $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Celle-ci lie les deux points d'espace \mathbf{r}_0 et \mathbf{r} en considérant uniquement le diffuseur séparant ces deux points.

Pour illustrer le rôle de $\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, on prend l'exemple où le diffuseur est constitué d'un unique dipôle induit \mathbf{p} placé en \mathbf{r}_p [223] :

$$\overleftrightarrow{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) \alpha_{\text{eff}} \overleftrightarrow{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}'), \quad (\text{C.31})$$

où α_{eff} est la polarisabilité effective de \mathbf{p} . Elle détermine l'influence de la source sur ce dipôle, tout en rendant compte de l'influence du champ du dipôle induit \mathbf{p} sur lui-même [223].

C.2 Densité locale d'état

Maintenant que nous avons introduit l'expression générale du champ électrique dans le formalisme de Green, nous nous intéressons à l'expression de la densité locale d'état. Cela nous permettra de faire une transition vers la partie suivante qui traite de l'émission spontanée d'un émetteur.

Le tenseur de Green, en tant que solution des équations de Maxwell, décrit les champs électromagnétiques propagatifs et les champs évanescents du champ proche optique. Il est possible de déterminer à partir du formalisme de Green, la densité locale $\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega)$ des modes électromagnétiques (LDOS) [171] :

$$\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}_\mu, \quad (\text{C.32})$$

où $\mathbf{n}_\mu = \frac{\boldsymbol{\mu}}{|\boldsymbol{\mu}|}$ et $\text{Im}[\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})]$ est la partie imaginaire de $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. $\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega)$ caractérise les modes électromagnétiques accessibles lors de la désexcitation d'un dipôle de moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}$, que ce soit dans le vide ou dans le champ proche d'un diffuseur.

Densité locale des modes électromagnétiques dans le vide

Dans le cas du vide, $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \equiv \vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. Il faut donc calculer :

$$\mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}_\mu = \frac{\omega}{6\pi c}, \quad (\text{C.33})$$

L'apparente divergence du tenseur de Green à la limite $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ n'est en réalité pas un problème ici. En effet, un développement limité de e^{ikR} dans (C.18) montre que seule la partie réelle de $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ diverge en $\frac{1}{R}$, tandis que sa partie imaginaire reste finie.

La LDOS dans le vide est égale à :

$$\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega) \equiv \rho_0 = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (\text{C.34})$$

Notons que la quantité $\rho_0 = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$ est également calculable par le dénombrement des modes électromagnétiques dans un volume $4\pi k^2 dk$ de l'espace des vecteurs d'ondes, avec la relation de dispersion $k = \frac{\omega}{c}$.

LDOS dans un milieu inhomogène

Dans un milieu inhomogène, la fonction de réponse apparaissant dans l'expression de la LDOS est $\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r})$.

En décomposant $\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ en terme des contributions de l'espace libre et de l'inhomogénéité, l'opérateur Im étant linéaire, on obtient :

$$\begin{aligned} \rho_\mu(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{6\omega}{\pi c^2} \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}_\mu \\ &= \rho_0 + \frac{6\omega}{\pi c^2} \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}_\mu. \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

La quantité $\frac{6\omega}{\pi c^2} \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}_\mu$ caractérise la modification de la densité de modes électromagnétiques induite par l'inhomogénéité. Cette quantité comprend les modes propagatifs diffusés par l'inhomogénéité, mais également les modes évanescents localisés à la surface du diffuseur.

Dans le champ proche d'un diffuseur, la densité d'état $\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega)$ peut devenir très grande devant ρ_0 . Elle tend vers ρ_0 pour $r \gg d$, où d est la taille caractéristique du diffuseur (voir la partie 3.4.3).

C.3 Modification de l'émission spontanée

Le taux d'émission spontanée d'un émetteur est une fonction de la LDOS. Cette dépendance est l'origine de l'intérêt porté aux cavités électromagnétiques qui permettent de modeler la LDOS et de contrôler l'émission d'un émetteur qui lui est couplé.

Nous avons mentionné l'augmentation de la LDOS dans le champ proche d'un diffuseur. Nous allons maintenant exprimer le taux d'émission spontanée d'un émetteur dans le formalisme du tenseur de Green et présenter la prise en compte de l'influence d'un diffuseur.

Taux d'émission spontanée dans le formalisme de Green

Intéressons nous à l'émission spontanée d'un système à deux niveaux ($|g\rangle, |e\rangle$). Lorsqu'on considère l'émission spontanée d'un tel système, la transition de l'état excité $|e\rangle$ vers l'état fondamental $|g\rangle$ s'accompagne de l'émission d'un photon dans un des modes électromagnétiques définis localement par l'environnement. Pour décrire le système total (système à deux niveaux et champ électromagnétique), il faut considérer :

- l'état initial $|e; 0\rangle$ où le système à deux niveaux est excité et le champ électromagnétique compte zéro photon,
- l'ensemble des états finaux $|g; 1_{\omega_f}\rangle$ où le système à deux niveaux est dans son état fondamental et un photon est émis dans un des modes électromagnétiques indicé par f .

L'expression du taux d'émission spontanée Γ_{sp} est déterminée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\text{sp}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \langle f | \mathcal{H}_{\text{int}} | e; 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega_0 - \omega_f). \quad (\text{C.36})$$

où $\langle f | \equiv \langle g; 1_{\omega_f} |$ et ω_0 est la fréquence de résonance de la transition du système à deux niveaux.

La somme sur les différents modes f , combinée à la condition de résonance $\delta(\omega_0 - \omega_f)$, introduit la densité locale d'état électromagnétique $\rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega_0)$ [171] :

$$\Gamma_{\text{sp}} = \frac{\pi\omega_0}{3\epsilon_0\hbar} |\mu|^2 \rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega_0). \quad (\text{C.37})$$

En explicitant $\rho_\mu(\mathbf{r}_0, \omega_0)$ on obtient finalement :

$$\Gamma_{\text{sp}} = \frac{2\omega_0^2}{\epsilon_0 \hbar c^2} |\mu|^2 \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)] \cdot \mathbf{n}_\mu. \quad (\text{C.38})$$

Taux d'émission spontanée dans le vide

Dans le cas du vide, la densité ρ_0 explicité dans (C.34) conduit à

$$\Gamma_{\text{sp}}^0 = \frac{|\mu|^2 \omega_0^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3}. \quad (\text{C.39})$$

La désexcitation de l'émetteur est provoquée par les fluctuations du vide, et son taux Γ_{sp}^0 est déterminé par le nombre d'états finaux accessibles aux photons dans l'espace libre, ce nombre étant caractérisé par ρ_0 .

Taux d'émission spontanée dans un milieu inhomogène

L'émission spontanée d'un émetteur dans un milieu inhomogène peut être exprimée à partir du tenseur de Green de l'espace total. En séparant une nouvelle fois $\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ en $\vec{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ et $\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$, l'émission spontanée de l'émetteur prend la forme :

$$\Gamma_{\text{sp}} = \frac{2\omega_0^2}{\epsilon_0 \hbar c^2} |\mu|^2 \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_T(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)] \cdot \mathbf{n}_\mu, \quad (\text{C.40})$$

$$= \Gamma_{\text{sp}}^0 + \frac{2\omega_0^2}{\epsilon_0 \hbar c^2} |\mu|^2 \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)] \cdot \mathbf{n}_\mu. \quad (\text{C.41})$$

Le terme proportionnel à $\text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)]$ lié à l'inhomogénéité est ajouté à Γ_{sp}^0 (voir (Fig. C.5)). Dans le régime du champ lointain, loin du diffuseur, ce terme est négligeable devant Γ_{sp}^0 . Cependant il peut dominer dans le champ proche du diffuseur. En effet, la désexcitation de l'émetteur est toujours provoquée par les fluctuations du vide, cependant le nombre d'états finaux accessibles peut être extrêmement plus important dans le champ proche de l'émetteur. Par exemple, nous avons discuté dans la partie 3.4.3 d'une augmentation de $\rho_\mu(\mathbf{r}, \omega)$ de 10^6 par rapport à ρ_0 à 1 nm d'un plan d'argent. Le taux d'émission spontanée de l'émetteur peut alors être augmenté de plusieurs ordres de grandeurs.

Les variations de l'émission spontanée peuvent être caractérisées par le rapport entre l'émission spontanée en présence du diffuseur, et l'émission spontanée de l'émetteur dans le vide :

$$\frac{\Gamma_{\text{sp}}}{\Gamma_{\text{sp}}^0} = 1 + \frac{6\pi c}{\omega_0} \mathbf{n}_\mu \cdot \text{Im}[\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)] \cdot \mathbf{n}_\mu \quad (\text{C.42})$$

Cette expression en fonction du tenseur de Green est plus difficile à interpréter physiquement que l'expression du facteur de Purcell, dans le sens où elle ne fait pas apparaître explicitement des quantités physiques propre au diffuseur. La dépendance de $\frac{\Gamma_{\text{sp}}}{\Gamma_{\text{sp}}^0}$ en fonction des propriétés géométriques et électromagnétiques du diffuseur

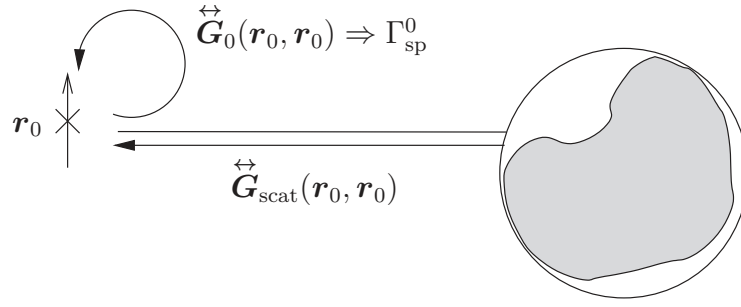


FIGURE C.5 – Représentation de la contribution à l'émission spontanée de la source en \mathbf{r}_0 et du diffuseur.

apparaît uniquement à travers $\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$.

En revanche, ce formalisme est très puissant puisque $\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ rend parfaitement compte des propriétés du champ proche de tout matériau. Il permet donc de déterminer correctement l'exaltation de l'émission spontanée d'un émetteur placé dans le champ proche d'une antenne plasmonique.

Pour des géométries de diffuseurs simples, comme le cas d'une sphère ou un plan, $\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ peut être analytiquement calculé [224]. Dans des géométries plus complexes, le calcul de $\vec{\mathbf{G}}_{\text{scat}}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0)$ peut être modélisé à partir du tenseur de green de l'espace libre en s'appuyant sur l'équation (C.26). Néanmoins le recours à des méthodes numériques telles que la DDA est nécessaire.

Résumé

Cette thèse porte d'une part sur l'étude de la stabilité du biexciton dans le nanotube de carbone et, d'autre part, sur le contrôle de l'émission du nanotube par le couplage des nanotubes de carbone à des antennes plasmoniques.

La technique de spectroscopie optique non-linéaire de saturation d'absorption, appliquée aux nanotubes de carbone, nous a permis d'effectuer la première observation du biexciton dans cette nanostructure. Plus précisément, deux raies d'absorptions induites sont observées et attribuées au trion et à l'exciton par des études en températures et en puissance du laser de pompe. La mise en oeuvre d'une configuration à trois faisceaux basée sur un schéma en double-pompe permet de confirmer la photo-génération du biexciton en tant qu'excitation élémentaire du nanotube de carbone. Le biexciton est observé avec une énergie de liaison de 107 ± 1 meV pour la chiralité (9,7) et présente un profil asymétrique de Fano. Une première estimation de la dynamique de recombinaison du biexciton est donnée par description quantitative du processus de Fano. Le modèle est basé sur le formalisme de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ incluant le couplage coulombien entre le biexciton et le continuum des paires électron-trou de la première singularité de Van Hove. Le facteur de Fano est évaluée à $q = 5$ et conduit à l'estimation du taux de recombinaison Auger du biexciton $B \in [0.1; 1] \mu\text{m} \cdot \text{ps}^{-1}$. Le rendement radiatif du biexciton est ainsi estimé à 10^{-6} .

Dans le but d'étudier les nanotubes en cavité plasmonique, une expérience de micro-photoluminescence et une expérience de spectroscopie en champ sombre, sont développés dans le domaine spectral des télécommunications ($1.3 \mu\text{m}$ et $1.55 \mu\text{m}$). La caractérisation de divers types échantillons de nanotube et des antennes plasmoniques sont présentés. Des résultats préliminaires sur un échantillon de nanotubes associés dans une configuration *patch* à des antennes plasmoniques montrent une corrélation entre la position des antennes et les zones luminescentes, ainsi qu'un changement de l'allure des spectres de photoluminescence. Ces premiers résultats constituent une transition dans la démarche de notre projet. L'étape de calibration des expériences est en phase de finition et l'étude des propriétés physique des nanotubes en cavité plasmonique représente désormais une activité opérationnelle au sein de notre équipe.

Abstract

This thesis focus on both the biexciton's stability in carbon nanotubes, and the control of the nanotube emission through its coupling to plasmonic antenna.

We report the first observation of biexciton in carbon nanotubes by means of spectral holeburning nonlinear optical spectroscopy. More precisely, two induced absorption lines are detected and assigned to trion and biexciton after investigation of their temperature and pump power dependences. An additional proof of the detection of the biexciton, as an elementary excitation of carbon nanotubes, is given in a three-beam configuration based on a two-pump scheme. The biexciton of the (9,7) chirality is observed with a binding energy of 107 ± 1 meV and shows an asymmetric Fano lineshape. A first estimation of the biexciton's recombinaison dynamics is given by the quantitative analysis of the nonlinear signal. Our analytic model is formulated in the framework of the $\chi^{(3)}$ nonlinear response, including coulomb interaction between biexcitons and free electron-hole pairs lying in the first Van Hove singularity. A Fano factor of about $q = 5$ is determined, which drives us to the estimation of biexciton's Auger recombinaison rate $B \in [0.1; 1] \mu\text{m} \cdot \text{ps}^{-1}$. The Biexciton's radiative yield is then estimated of the order of 10^{-6} .

In order to study nanotubes in plasmonic cavities, we developed micro-photoluminescence and dark-field spectroscopy experiments in the optical fiber telecommunication wavelengths ($1.3 \mu\text{m}$ and $1.55 \mu\text{m}$). Characterisation of nanotube samples and plasmonic antenna are presented. Preliminary results on nanotubes inserted in a patch antenna have shown correlation between antenna's position and the spatial distribution of luminescence. Moreover, a change in the carbon nanotube's photoluminescence profile is observed. These results appear to be a turning point in our work. The calibration of our experiment is at its end and studies of optical properties of carbon nanotubes coupled to plasmonic antenna are now on stream in our team.